

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-287281  
(43)Date of publication of application : 03.10.2002

---

(51)Int.Cl. G03C 1/035  
G03B 42/02  
G03C 1/00  
G03C 1/025  
G03C 1/09  
G03C 1/16  
G03C 1/18  
G03C 1/76  
G03C 5/26  
G03C 5/30  
G03C 5/305

---

(21)Application number : 2001-085038 (71)Applicant : KONICA CORP  
(22)Date of filing : 23.03.2001 (72)Inventor : ONO KOJI

---

## (54) SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL, PROCESSING METHOD AND X-RAY IMAGE FORMING METHOD

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a silver halide photographic sensitive material for X-ray mammography having high contrast, superior diagnostic ability and good scratch and fingerprint resistances and to provide a processing method for the material and an X-ray image forming method using those.

**SOLUTION:** In the silver halide photographic sensitive material having at least one photosensitive silver halide emulsion layer on one face of the base, a colloidal layer on the side of the silver halide emulsion layer remoter from the base and a backing layer on the other face of the base,  $\geq 50\%$  of the total projected area of silver halide grains contained in the at least one silver halide emulsion layer is occupied by flat platy silver halide grains containing a specified sensitizing dye, doped with ions of a heavy metal such as Rh and having an aspect ratio of 3-30 and a specified polymer is contained in the colloidal layer.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-287281

(P2002-287281A)

(43)公開日 平成14年10月3日(2002.10.3)

(51)Int.Cl.  
G 0 3 C 1/035

識別記号

F I  
G 0 3 C 1/035

テ-モ-ト(参考)

G 0 3 B 42/02  
G 0 3 C 1/00  
1/025G 0 3 B 42/02  
G 0 3 C 1/00  
1/025H 2 H 0 1 3  
M 2 H 0 1 6  
Z 2 H 0 2 3  
A

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全32頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-85038(P2001-85038)

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(22)出願日 平成13年3月23日(2001.3.23)

(72)発明者 小野 耕治

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

Fターム(参考) 2H013 AA00 AA30

2H016 AA02 AE01 AE02 AG00 BB01  
BB02

2H023 BA01 BA02 BA04 CA06 GA04

(54)【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料、処理方法、およびX線画像形成方法

## (57)【要約】

【課題】 コントラストが高く、診断能に優れ、耐すり傷性、耐指紋跡性の良好なX線乳房撮影用のハロゲン化銀写真感光材料、その処理方法およびそれらを用いたX線画像形成方法を提供すること。

【解決手段】 支持体の一方の面に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層と、該ハロゲン化銀乳剤層の支持体より遠い側にコロイド層を有し、反対側の面にバッキング層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層中に含まれるハロゲン化銀粒子が、全投影面積の50%以上が特定の増感色素を含有する、R h等の重金属イオンをドープしたアスペクト比3以上、30以下の平板状ハロゲン化銀粒子であり、かつ該コロイド層中に特定の重合体を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

1

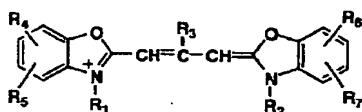
2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体の一方の面に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層と、該ハロゲン化銀乳剤層の支持体より遠い側に非感光性コロイド層を有し、反対側の面にバッキング層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層中に含まれるハロゲン化銀粒子が、全投影面積の50%以上がR<sub>h</sub>、R<sub>u</sub>、R<sub>e</sub>、O<sub>s</sub>の少なくとも1種の金属イオンをドープしたアスペクト比3以上、30以下の平板状ハロゲン化銀粒子であり、かつ一般式(1)及び一般式(2)で表される化合物を含有し、かつ該非感光性コロイド層中に、一般式(3)で表される重合体を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

## 【化1】

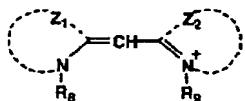
## 一般式(1)



(一般式(1)において、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は各々アルキル基を表す。ただし、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>のうち少なくとも1つはスルホ基を有するアルキル基である。R<sub>3</sub>は低級アルキル基を表す。R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、およびR<sub>7</sub>は各々水素原子、低級アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アリール基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、トリフロロメチル基、アミノ基、アシルアミド基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニルアミノ基、カルボアルコキシ基を表す。R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>、R<sub>5</sub>とR<sub>7</sub>は互いに連結してナフトオキサゾール核を形成しても良い。)

## 【化2】

## 一般式(2)

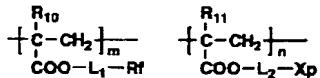


(一般式(2)において、Z<sub>1</sub>およびZ<sub>2</sub>は各々、チアゾール核、チアゾリン核、オキサゾール核、セレナゾール核、3,3-ジアルキルインドレン核、イミダゾール核、ピリジン核、ベンズイミダゾール核、ベンズオキサゾール核、ベンズチアゾール核、ベンズセレナゾール核、ナフトオキサゾール核、ナフトチアゾール核、ナフトセレナゾール核を形成するに必要な非金属原子群を表す。R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>は各々スルホ基を有するアルキル基を表す。)

## 【化3】

10

## 一般式(3)



(一般式(3)において、R<sub>f</sub>は少なくとも1つのフッ素原子を含有するアルキル基を表し、L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>は単なる結合かまたは連結基を表し、X<sub>p</sub>は水素、ヒドロキシ基、アニオン性基、カチオン性基、両性基を表し、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>は水素、低級アルキル基を表す。m、nは重合モル比を表し、m+n=1.0を表す。)

【請求項2】 前記平板状ハロゲン化銀粒子が限外濾過法により、その成長過程における反応物溶液から塩を含む溶液を適宜抜き取りながら粒子成長を行ったハロゲン化銀粒子であることを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

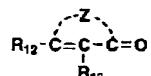
【請求項3】 前記平板状ハロゲン化銀粒子の体積粒径の変動係数が0.10以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料を、ハイドロキノン類を実質的に含有せず、一般式(4)で表される化合物及びニトロインダゾールを含有し、かつ臭素イオン濃度が臭化カリウムに換算して10g/l以上である現像液を用い現像することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

## 【化4】

20

## 一般式(4)



30

(一般式(4)において、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>は各々独立に、ヒドロキシ基、メルカブト基、置換又は無置換のアミノ基、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルコキシカルボニル基もしくはアルキルチオ基を表す。Zは置換又は無置換の5～6員環を形成するに必要な原子群を表す。)

【請求項5】 現像液が固体現像剤を溶解したものであることを特徴とする請求項4に記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【請求項6】 固形現像剤が銳剤であることを特徴とする請求項5に記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【請求項7】 請求項1～3のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料のハロゲン化銀乳剤層を有する面にX線蛍光増感紙の蛍光体層を有する面を密着し被写体を透過したX線を照射した後、自動現像機で現像、定着、水洗、乾燥する事によりX線画像を形成することを特徴とするX線画像形成方法。

50

【請求項8】 前記X線蛍光増感紙の蛍光体がテルビウム賦活ガドリニウムオキシサルファイドであることを特徴とする請求項7に記載のX線画像形成方法。

【請求項9】 自動現像機での現像に、請求項4～6のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法を用いたことを特徴とする請求項7又は8に記載のX線画像形成方法。

【請求項10】 管電圧40kVp以下のX線を用いることを特徴とする請求項7～9のいずれか1項に記載のX線画像形成方法。

【請求項11】 X線乳房撮影用であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項12】 X線乳房撮影用であることを特徴とする請求項4～6のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【請求項13】 X線乳房撮影用であることを特徴とする請求項7～10のいずれか1項に記載のX線画像形成方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は支持体の一方の側に感光性ハロゲン化銀乳剤層を有し、反対の側にパッキン層を有するハロゲン化銀写真感光材料に関する。特に、医療用の片面露光用ハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

##### 【0002】

【従来の技術】近年、わが国の疾病動向調査から乳ガンの罹患件数が増加していることが分かっており、健康診断における乳ガンの早期発見が重要課題となっている。乳ガン検診には従来、視診、触診、超音波画像診断、X線乳房撮影（マンモグラフィー）等が行われているが、特に、その診断有効性からマンモグラフィーの重要性が高まっている。X線乳房撮影においては、もともと被写体コントラストが低いため、X線吸収率の高い低管電圧（40kVp以下）の線源を用いる。しかし、それでもなお診断の対象となる画像としては僅かなコントラストしか有さない腫瘍陰影等であることが多く、特に早期のガンを発見する困難さがここにある。

【0003】また、数100μmの大きさの微少石灰化像も乳ガンの診断には重要であり、それらの形態を正確に読み取る必要がある。石灰化部はX線吸収率が高いため、画像上は低濃度の点として表される。従って、微小石灰化の検出には低濃度部の階調が高いフィルムが適している。

【0004】フィルムの階調を高める手段としては、単分散度の高い乳剤を用いる方法、硬調化剤を用いる方法、多層構成にし上層に低感度乳剤層を配する方法等が知られている。しかしながら、フィルムの階調を過度に高めることにより粒状が目立ちやすくなるため、かえっ

て低コントラスト像の識別が劣化してしまうことがしばしばある。従って、適度の階調に調節する手段が望まれる。

【0005】硬調化手段として、ハロゲン化銀粒子にロジウム、ルテニウム、レニウム、オスミウム等の金属イオンあるいは金属錯イオンをドーピングする方法は従来より知られている。これらの技術のほとんどは印刷用感光材料として超硬調な特性を得るために、ロジウム塩の含有量も多いが、ロジウム塩を減量することで、本発明の目的であるマンモグラフィーに適した階調に調節することは可能である。たとえば、特開平6-102613号には比較的微量のロジウム塩を4モル以下の沃化銀を含む沃臭化銀に対し、化学増感前に分光増感色素とともに添加する方法が記載されている。しかしながら、ロジウム、ルテニウム、レニウム、オスミウム等の金属イオンあるいは金属錯イオンをドーピングしたハロゲン化銀粒子を用いた感光材料はすり傷が発生しやすく、また指紋の付着による減感（所謂指紋跡）が生じやすいことが判った。マンモグラフィーにおいては前述の

20 通り石灰化像として低濃度の微細な点状、筋状、あるいはガラス片状等の画像を読むことが診断上重要であるため、形状的に類似したすり傷や指紋跡の発生は誤診を招く危険性がある。

【0006】一方、平板状ハロゲン化銀粒子は高感度が得やすく、カバーリングパワーも高いことが知られており、これらの優れた性質から広い分野の感光材料で使用されてきている。しかしながら、階調を上げるため平板状ハロゲン化銀粒子にロジウム塩等をドーピングした場合、耐すり傷性、耐指紋跡性の劣化がより大きいことがわかった。特開平2-219051号には、平板状ハロ

30 ゲン化銀粒子にロジウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウム等の貴金属を含有させたカラー写真感光材料が記載されているが、これにおいてはロジウム等は減感剤として働き、粒径の同じ粒子を混合して用いることで広い露光範囲に階調を作ることができ、処理変動と階調保存性が改良されることが記載されている。また、特開平9-197597号には平板状ハロゲン化銀粒子にクロム、ルテニウム、ロジウム、レニウム、オスミウムの少なくとも1種をドーピングし、かつセレン増感することで経時保存での感度上昇、カブリ増加を改良する技術が開示されている。しかしながら、何れも本発明の目的であるマンモグラフィー用感光材料に求められる耐すり傷性、耐指紋跡性について開示されていない。

##### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、コントラストが高く、診断能に優れ、耐すり傷性、耐指紋跡性の良好なX線乳房撮影用のハロゲン化銀写真感光材料、その処理方法およびそれらを用いたX線画像形成方法を提供することにある。

##### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、以下により達成された。

【0009】(1) 支持体の一方の面に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層と、該ハロゲン化銀乳剤層の支持体より遠い側に非感光性コロイド層を有し、反対側の面にバッキング層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層中に含まれるハロゲン化銀粒子が、全投影面積の50%以上がR<sub>h</sub>、R<sub>u</sub>、R<sub>e</sub>、O<sub>s</sub>の少なくとも1種の金属イオンをドープしたアスペクト比3以上、30以下の平板状ハロゲン化銀粒子であり、かつ前記一般式(1)及び前記一般式(2)で表される化合物を含有し、かつ該非感光性コロイド層中に、前記一般式(3)で表される重合体を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【0010】(2) 前記平板状ハロゲン化銀粒子が限外濾過法により、その成長過程における反応物溶液から塩を含む溶液を適宜抜き取りながら粒子成長を行ったハロゲン化銀粒子であることを特徴とする前記1に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0011】(3) 前記平板状ハロゲン化銀粒子の体積粒径の変動係数が0.10以下であることを特徴とする前記1又は2に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0012】(4) 前記1～3のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料を、ハイドロキノン類を実質的に含有せず、前記一般式(4)で表される化合物及びニトロインダゾールを含有し、かつ臭素イオン濃度が臭化カリウムに換算して10g/1以上である現像液を用い現像することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【0013】(5) 現像液が固形現像剤を溶解したものであることを特徴とする前記4に記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【0014】(6) 固形現像剤が錠剤であることを特徴とする前記5に記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【0015】(7) 前記1～3のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料のハロゲン化銀乳剤層を有する面にX線蛍光増感紙の蛍光体層を有する面を密着し被写体を透過したX線を照射した後、自動現像機で現像、定着、水洗、乾燥する事によりX線画像を形成することを特徴とするX線画像形成方法。

【0016】(8) 前記X線蛍光増感紙の蛍光体がテルビウム賦活ガドリニウムオキシサルファイドであることを特徴とする前記7に記載のX線画像形成方法。

【0017】(9) 自動現像機での現像に、前記4～6のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法を用いたことを特徴とする前記7又は8に記載のX線画像形成方法。

【0018】(10) 管電圧40kVp以下のX線を用

いることを特徴とする前記7～9のいずれか1項に記載のX線画像形成方法。

【0019】(11) X線乳房撮影用であることを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0020】(12) X線乳房撮影用であることを特徴とする前記4～6のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【0021】(13) X線乳房撮影用であることを特徴とする前記7～10のいずれか1項に記載のX線画像形成方法。

【0022】以下、本発明を詳述する。本発明に用いられるハロゲン化銀粒子としてはアスペクト比3以上、30以下の平板状ハロゲン化銀粒子である。平板状ハロゲン化銀粒子は、結晶学的には双晶に分類される。双晶とは、一つの粒子内に一つ以上の双晶面を有する結晶であり、ハロゲン化銀粒子における双晶の形態の分類は、クラインとモイザーによる報文「Photographische Korrespondenz」99巻99頁、同100巻57頁に詳しく述べられている。本発明に関係する平板状ハロゲン化銀粒子は、粒子内に1つ又は互いに平行な2つ以上の双晶面を有するものであり、これらの双晶面は平板状粒子の表面を形成する平面の中で最も広い面積を有する面（主平面とも称する）に対してほぼ平行に存在する。本発明における最も好ましい形態は、平行な2つの双晶面を有する場合である。

【0023】本発明においてアスペクト比とは、面積換算粒径と粒子厚さの比（アスペクト比=円相当径/厚さ）をいう。ここで、面積換算粒径とは、主平面に対して垂直にその粒子を投影した場合の面積に等しい面積を有する円の直径を意味する。一方、体積換算粒径とは、個々のハロゲン化銀粒子と同一の体積を有する球の直径を意味する。粒子厚さとは、主平面に垂直な方向での粒子の厚さであり、一般に2つの主平面間の距離に一致する。

【0024】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子の平均円相当径としては0.1～10.0μmが好ましく、更に0.2～5.0μmが好ましく、特に0.3～2.0μmが好ましい。本発明の平板状ハロゲン化銀粒子の平均粒径としては0.01～0.3μmが好ましく、更に0.05～0.25μmが好ましく、特に0.07～0.2μmが好ましい。

【0025】面積換算粒径や体積換算粒径を算出するための粒子の投影面積と厚さは以下の方法で求められる。支持体上に内部標準となる粒径既知のラテックスボールと、主平面が基板に平行に配向するようにハロゲン化銀粒子とを塗布した試料を作製し、ある角度からカーボン蒸着によりシャドーを施した後、通常のレプリカ法によってレプリカ試料を作製する。同試料の電子顕微鏡写真を撮影し、画像処理装置等を用いて個々の粒子の投影面

積と厚さを求める。この場合、粒子の投影面積は内部標準の投影面積から、粒子の厚さは内部標準と粒子の影（シャドー）の長さから算出することができる。本発明において、アスペクト比、面積換算粒径、粒子厚さ、体積換算粒径の平均値は、上記レブリカ法を用いてハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子を任意に500個以上測定し、それらの算術平均として求められる値をいう。

【0026】本発明においてハロゲン化銀粒子の体積粒径の変動係数とは、上記測定から得られる値を用いて下式によって定義される値である。本発明に関するハロゲン化銀粒子の体積粒径の変動係数は0.2以下が好ましく、0.10以下がより好ましい。

【0027】体積粒径の変動係数 = (体積粒径の標準偏差 / 体積粒径の平均値)

同様に、上記測定からハロゲン化銀粒子の面積粒径の変動係数を求めることができる。ここで、面積粒径の変動係数とは下式によって定義される値である。本発明に関するハロゲン化銀粒子の面積粒径の変動係数は0.2以下が好ましく、0.10以下がより好ましい。

【0028】面積粒径の変動係数 = (面積粒径の標準偏差 / 面積粒径の平均値)

本発明に関するハロゲン化銀乳剤は、該ハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上がアスペクト比の平均値が（以下単にアスペクト比ともいう）3.0以上、3.0以下の平板状ハロゲン化銀粒子であることが好ましく、全投影面積の50%以上がアスペクト比4～20の平板状ハロゲン化銀粒子であることが更に好ましく、特にアスペクト比5～15の平板状ハロゲン化銀粒子であることが好ましい。また、該ハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の80%以上が本発明に関する平板状ハロゲン化銀粒子であることが好ましい。

【0029】本発明に関する平板状ハロゲン化銀粒子は、粒子内に1つ又は互いに平行な2つ以上の双晶面を有するが、本発明に関する平板状ハロゲン化銀粒子の50%以上が粒子内に互いに平行な2つの双晶面を有する平板状粒子であることが好ましく、80%以上であることがより好ましい。これらの双晶面は透過型電子顕微鏡により観察することができる。具体的な方法は次の通りである。まず、含有される平板粒子の主平面が、基板に対してほぼ平行に配向するようにハロゲン化銀乳剤を基板上に塗布し、試料を作製する。これをダイヤモンド・カッターを用いて基板に対して垂直に連続的に切削し、厚さ0.1μm程度の連続薄切片を得る。この切片を透過型電子顕微鏡で観察することにより双晶面の存在及びその位置を確認することができる。

【0030】本発明におけるハロゲン化銀粒子の組成としては、沃臭化銀、臭化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀であることが好ましい。特にハロゲン化銀乳剤の平均沃化銀

含有率が2モル%以下の中臭化銀であることが好ましく、更には平均沃化銀含有率が1モル%以下であることが好ましく、0.5モル%以下が特に好ましい。ハロゲン化銀粒子の組成は、EPMA法、X線回折法等の組成分析法を用いて調べることができる。

【0031】本発明に関するハロゲン化銀粒子の表面相の平均沃化銀含有率は、3モル%以下であることが好ましく、0.1モル%以上2モル%以下であることがより好ましく、0.2モル%以上1モル%以下が更に好ましい。ここでいうハロゲン化銀粒子の表面相の平均沃化銀含有率は、XPS法又はISS法を用いて求められる値である。例えば、XPS法による表面沃化銀含有率は次のようにして得られる。試料を $1.33 \times 10^{-2}$ Pa ( $1 \times 10^{-4}$ torr)以下の超高真空中で-155°C以下まで冷却し、プローブ用X線としてMgKaをX線源電流40mAで照射し、Ag 3d5/2, Br 3d, I 3d3/2電子について測定する。測定されたピークの積分強度を感度因子で補正し、これらの強度比からハロゲン化銀表面相の沃化銀含有率等の組成を求める。

【0032】また、本発明に関するハロゲン化銀乳剤においては、ハロゲン化銀粒子間の沃化銀含有率がより均一であることが好ましい。即ち、該ハロゲン化銀乳剤における沃化銀含有率の変動係数が30%以下であることが好ましく、更には20%以下である場合がより好ましい。但し、ここでいう変動係数とは沃化銀含有率の標準偏差を沃化銀含有率の平均値で割ったものに100を乗じた値であり、ハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子を任意に500個以上測定し得られた値をいう。

【0033】また、限外濾過装置により反応物溶液から塩を含む水溶液を適宜抜き取る製造方法を用いることが好ましい。例えば、ハロゲン化銀粒子の成長過程における平均粒子間距離を、成長開始時の平均粒子間距離の0.60倍以上1.00倍以下に制御することが好ましく、0.60倍以上0.80以下に制御することがより好ましい。具体的には、平均粒子間距離の値を3.2μm以下に制御することが好ましく、2.8μm以下に制御することがより好ましく、0.90μm以上2.0μm以下に制御することが特に好ましい。

【0034】本発明に関するハロゲン化銀乳剤の調製形態としては、当業界で知られた方法を適宜適用することができる。例えば、ハロゲン化銀粒子形成時の反応液のpAgを制御する、いわゆるコントロールド・ダブルジェット法やコントロールド・トリブルジェット法を用いることができる。また、必要に応じてハロゲン化銀溶剤を用いることができ、有用なハロゲン化銀溶剤としては、アンモニア、チオエーテル、チオ尿素類をあげることができる。チオエーテルに関しては米国特許第3,271,151号、同第3,790,387号、同第3,574,626号等を参考にすることができる。また粒

子の調製法としては特に限定ではなく、アンモニア法やアンモニアを使わない中性法、酸性法などを用いることができるが、ハロゲン化銀粒子形成時のカブリを抑制できるという観点から、好ましくはpH(水素イオン濃度の逆数の対数)が5.5以下、更に好ましくは4.5以下の環境で粒子を形成することが好ましい。

【0035】本発明において、平板状ハロゲン化銀粒子にドーピングされる金属イオンとしては、Rh(ロジウム)、Ru(ルテニウム)、Re(レニウム)、Os(オスミウム)である。これらの1種類でも同種或いは異種の金属錯体を2種以上併用してもよい。

【0036】これらの金属イオンは、単塩あるいは金属錯体として用いる。単塩としては、ハロゲン化物(塩化物、臭化物など)、硝酸塩、硫酸塩、過塩素酸塩が好ましく用いられ、金属錯体としては、6配位、5配位、4配位あるいは2配位錯体を用いることができ、錯体は单核錯体であっても多核錯体であってもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し $1 \times 10^{-10}$ モルから $1 \times 10^{-7}$ モルの範囲が好ましく、 $5 \times 10^{-10}$ モルから $1 \times 10^{-9}$ の範囲がより好ましい。

【0037】本発明においては、金属錯体は、下記一般式で表される6配位錯体又は錯体イオンが好ましい。

【0038】一般式  $[ML_6]^{3-}$

式中、MはRh、Ru、Re、Osから選ばれる金属イオン、Lは架橋配位子、pは0、1、2、3又は4を表す。Lで表される配位子の具体例としては、ハロゲン化物(弗化物、塩化物、臭化物及び沃化物)、シアン化物、シアナート、チオシアナート、セレノシアナート、テルロシアナート、アジド及びアコの各配位子、ニトロシル、チオニトロシル等が挙げられ、好ましくはアコ、ニトロシル及びチオニトロシル等である。アコ配位子が存在する場合には、配位子の一つ又は二つを占めることができ。Lは同一でもよく、また異なっていてよい。以下に具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0039】

- 1 :  $[RhCl_6]^{3-}$
- 2 :  $[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$
- 3 :  $[Rh(NO)_2Cl_4]^-$
- 4 :  $[Rh(NO)(H_2O)Cl_4]^-$
- 5 :  $[Rh(NS)Cl_5]^{2-}$
- 6 :  $[RuCl_6]^{3-}$
- 7 :  $[RuBr_6]^{3-}$
- 8 :  $[Ru(NO)Cl_5]^{2-}$
- 9 :  $[Ru(NO)(H_2O)Cl_4]^-$
- 10 :  $[Ru(NS)Cl_5]^{2-}$
- 11 :  $[RuBr_5(H_2O)]^{2-}$
- 12 :  $[Ru(NO)CN_5]^{2-}$
- 13 :  $[ReCl_6]^{3-}$
- 14 :  $[Re(NO)Cl_5]^{2-}$

10  
 15 :  $[Re(NO)(CN)_5]^{2-}$   
 16 :  $[Re(NO)Cl(CN)_4]^{2-}$   
 17 :  $[Re(NO)Cl_5]^-$   
 18 :  $[Re(NS)Cl_4(SeCN)]^{2-}$   
 19 :  $[OsCl_6]^{3-}$   
 20 :  $[Os(NO)Cl_5]^{2-}$   
 21 :  $[Os(NS)Cl_4(TeCN)]^{2-}$   
 22 :  $[Os(NS)Cl_5(SCN)]^{2-}$   
 これらの金属錯体はカリウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩あるいはセシウム塩の錯体の塩として好ましく用いられる。

【0040】これらの金属のイオン又は錯体イオンを提供する化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましく、ハロゲン化銀粒子の調製、つまり核形成、成長、物理熟成、化学増感の前後のどの段階で添加してもよいが、特に核形成、成長、物理熟成の段階で添加するのが好ましく、更には核形成、成長の段階で添加するのが好ましい。

【0041】添加に際しては、数回に渡って分割して添加してもよく、ハロゲン化銀粒子中に均一に含有させることもできるし、特開昭63-29603号、特開平2-306236号、同3-167545号、同4-76534号、同6-110146号、同5-273683号等に記載されている様に粒子内に分布を持たせて含有させることもできる。

【0042】これらの金属化合物は、水或いは適当な有機溶媒(例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類)に溶解して添加することができるが、例えば金属化合物の水溶液もしくは金属化合物とNaCl、KClと一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性銀塩溶液又は水溶性ハライド溶液中に添加しておく方法、或いは銀塩溶液とハライド溶液が同時に混合されるとき第3の水溶液として添加し、3液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、粒子形成中に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入する方法、或いはハロゲン化銀調製時に予め金属のイオン又は錯体イオンをドープしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させる方法等がある。特に、金属化合物の水溶液もしくは金属化合物とNaC

40 I、KClと一緒に溶解した水溶液を水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。粒子表面に添加する時には、粒子形成直後又は物理熟成時途中もしくは終了時又は化学熟成時に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入することもできる。

【0043】本発明に関するハロゲン化銀乳剤は、ハロゲン化銀粒子と共に分散媒を含む。分散媒とは、ハロゲン化銀粒子に対する保護コロイド性を有する化合物であり、核生成工程から粒子成長終了時に渡って存在させることができ。本発明に好ましく用いることができる分散媒には、ゼラチンと保護コロイドポリマーがあ

る。ゼラチンとしては、通常分子量10万程度のアルカリ処理ゼラチンや酸処理ゼラチン、或いは分子量5千～3万程度の低分子ゼラチン又は酸化処理ゼラチンを好ましく用いることができる。特に核生成時には酸化処理ゼラチンや低分子量ゼラチン、酸化処理した低分子量ゼラチンを好適に用いることができる。

【0044】尚、本発明のハロゲン化銀乳剤においては、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119（以下RD308119と略す）に記載されている技術を用いることができる。

【0045】本発明に用いられるハロゲン化銀粒子には通常用いられるような方法で、化学増感を施すことが出来る。化学熟成、すなわち化学増感の工程の条件、例えばpH、pAg、温度、時間等については特に制限がなく、当業界で一般に行われている条件で行うことができる。化学増感には、銀イオンと反応しうる硫黄を含む化合物や活性ゼラチンを用いる硫黄増感法、セレン化合物を用いるセレン増感法、テルル化合物を用いるテルル増感法、還元性物質を用いる還元増感法、金その他、貴金属を用いる貴金属増感法等があるが、これらの方針を単独または組み合わせて用いてもよい。中でも、セレン増感法、テルル増感法、還元増感法等が好ましく用いられ、特にセレン増感法が好ましく用いられる。上記セレン増感剤として有用なものとしては、コロイドセレン金属、イソセレノシアネート類（例えば、アリルイソセレノシアネート等）、セレノ尿素類（例えば、N, N-ジメチルセレノ尿素、N, N, N'-トリエチルセレノ尿素等）、セレノケトン類（例えば、セレノアセトン、セレノアセトフェノン等）、セレノアミド類（例えば、セレノアセトアミド、N, N-ジメチルセレノベンズアミド等）、セレノカルボン酸類及びセレノエステル類（例えば、2-セレノプロビオン酸、メチル-3-セレノブチレート等）、セレノフォスフェート類（例えば、トリ-p-トリセレノフォスフェート等）、セレナイド類（ジエチルセレナイド、ジエチルジセレナイド、トリフェニルfosfinセレナイド等）を挙げることが出来る。特に好ましいセレン増感剤はセレノ尿素類、セレノアミド類、及びセレンケトン類である。セレン増感剤の使用量は使用するセレン化合物、ハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等により変わるが、一般にハロゲン化銀1モル当たり $10^{-6}$ モル～ $10^{-4}$ モル程度を用いるのがよい。また、添加方法は、使用するセレン化合物の性質に応じて、水またはメタノール、エタノール、酢酸エチルなどの有機溶媒の単独または混合溶媒に溶解して添加する方法、或いはゼラチン溶液と予め混合して添加する方法、或いは特開平4-140739号公報に開示されている方法、即ち、有機溶媒可溶性の重合体との混合溶液の乳化分散物の形態で添加する方法でも良い。

【0046】次に前記一般式(1)および一般式(2)で表される化合物について説明する。一般式(1)および

10

20

30

40

50

(2)で表される化合物は、分光増感色素の一種であるシアニン色素であり、一般式(1)で表される化合物により、本発明の画像形成方法に最適な感光波長に分光増感する事が出来る。

【0047】前記一般式(1)においてR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>はおのおの炭素数1～8のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、n-ブロビル基など）、置換アルキル基（例えばビニルメチル基、2-ヒドロキシエチル基、4-ヒドロキシブチル基、2-アセトキシエチル基、3-アセトキシプロピル基、2-メトキシエチル基、4-ブロキシブチル基、2-カルボキシエチル基、3-カルボキシプロピル基、2-(2-カルボキシエトキシ)エチル基、p-カルボキシベンジル基、2-スルホエチル基、3-スルホプロピル基、3-スルホブチル基、4-スルホブチル基、2-ヒドロキシ-3-スルホプロピル基、2-(3-スルホプロポキシ)エチル基、2-アセトキシ-3-スルホプロピル基、3-メトキシ-2-(3-スルホプロポキシ)プロピル基、2-(2-(3-スルホプロポキシ)エトキシ)エチル基、2-ヒドロキシ-3-(3'-スルホプロポキシ)プロピル基、p-スルホフェニル基、p-スルホベンジル基など）、アラルキル差（例えばベンジル基、フェニルエチル基など）を表す。但し、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>のうち少くとも1つはスルホ基をもつアルキル基であるものとする。

【0048】R<sub>3</sub>は炭素数1～4の低級アルキル基（例えば、メチル基、エチル基など）を表す。

【0049】R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、及びR<sub>7</sub>は各々水素原子、好ましくは炭素数1～4の低級アルキル基（例えばメチル基、エチル基、n-ブロビル基など）、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、弗素原子、沃素原子）、アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基など）、ヒドロキシル基、アリール基（例えばフェニル基、p-スルホフェニル基など）、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基など）、シアノ基、トリフロロメチル基、アミノ基、低級アルキル置換アミノ基（例えばメチルアミノ基、ジメチルアミノ基など）、アシリアルアミド基（例えばアセトアミド基など）、アシリル基（例えばアセチル基など）、アシロキシ基（例えばアセトキシ基など）、アルコキシカルボニルアミノ基（例えばエトキシカルボニルアミノ基など）、カルボアルコキシ基（例えばカルボエトキシ基など）を表す。R<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>、R<sub>5</sub>とR<sub>7</sub>はそれぞれ互に連結してナフトオキサゾール核（例えば、ナフト[2, 1-d]オキサゾール、ナフト[1, 2-d]オキサゾール、ナフト[2, 3-d]オキサゾール）を形成するに必要な原子群を表す。

【0050】前記一般式(2)において、Z<sub>1</sub>およびZ<sub>2</sub>は各々次のヘテロ環核を完成するに必要な非金属原子群を表す。

【0051】チアゾール核（この核は低級アルキル基、

アリール基、ハロゲン原子、低級アルコキシ基、カルボキシ基、低級アルコキシカルボニル基、アラルキル基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシル基等の基をもっていてよい、例えばチアゾール、4-メチルチアゾール、4-フェニルチアゾール、4, 5-ジメチルチアゾール、4, 5-ジフェニルチアゾール、ベンゾチアゾール、4-クロルベンゾチアゾール、5-クロルベンゾチアゾール、6-クロルベンゾチアゾール、7-クロルベンゾチアゾール、4-メチルベンゾチアゾール、5-メチルベンゾチアゾール、6-メチルベンゾチアゾール、5-ブロモベンゾチアゾール、6-ブロモベンゾチアゾール、5-ヨードベンゾチアゾール、5-フェニルベンゾチアゾール、5-メトキシベンゾチアゾール、4-メトキシベンゾチアゾール、5-エトキシベンゾチアゾール、5-カルボキシベンゾチアゾール、5-エトキカルボニルベンゾチアゾール、5-フェネチルベンゾチアゾール、5-フルオロベンゾチアゾール、5-トリフルオロメチルベンゾチアゾール、5, 6-ジメチルベンゾチアゾール、5-ヒドロキシ-6-メチルベンゾチアゾール、テトラヒドロベンゾチアゾール、4-フェニルベンゾチアゾール、5-フェニルベンゾチアゾール、ナフト[2, 1-d]チアゾール、ナフト[1, 2-d]チアゾール、ナフト[2, 3-d]チアゾール、5-メトキシナフト[1, 2-d]チアゾール、7-エトキシナフト[2, 1-d]チアゾール、8-メトキシナフト[2, 1-d]チアゾール、5-メトキシナフト[2, 3-d]チアゾールなど)。

【0052】チアゾリン核(この核は低級アルキル基等の基をもっていてよい; 例えばチアゾリン、4-メチルチアゾリンなど)、オキサゾール核(この核は、低級アルキル基、ハロゲン原子、アリール基、低級アルコキシ基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の基をもっていてよい; 例えばオキサゾール、4-メチルオキサゾール、4-エチルオキサゾール、ベンズオキサゾール、5-クロルベンズオキサゾール、5-メチルベンズオキサゾール、5-ブロムベンズオキサゾール、5-フルオロベンズオキサゾール、5-フェニルベンズオキサゾール、5-メトキシベンズオキサゾール、5-トリフルオロメチルベンズオキサゾール、5-ヒドロキシベンズオキサゾール、5-カルボキシベンズオキサゾール、6-メチルベンズオキサゾール、6-クロルベンズオキサゾール、6-メトキシベンズオキサゾール、6-ヒドロキシベンズオキサゾール、5, 6-ジメチルベンズオキサゾール、4, 6-ジメチルベンズオキサゾール、5-エトキシベンズオキサゾール、ナフト[2, 1-d]オキサゾール、ナフト[1, 2-d]オキサゾール、ナフト[2, 3-d]オキサゾールなど)。

【0053】セレナゾール核(この核は低級アルキル

基、アリール基、ハロゲン原子、低級アルコキシ基、ヒドロキシル基等の基をもっていてよい; 例えば、4-メチルセレナゾール、4-フェニルセレナゾール、ベンゼレナゾール、5-クロルベンゾセレナゾール、5-メトキシベンゾセレナゾール、5-ヒドロキシベンゾセレナゾール、ナフト[2, 1-d]セレナゾール、ナフト[1, 2-d]セレナゾールなど)、3, 3-ジ低級アルキルインドレン核(この核は、シアノ基、低級アルキル基、ハロゲン原子等の基をもっていてよい; 例えば、3, 3-ジメチルインドレン、3, 3-ジエチルインドレン、3, 3-ジメチル-5-シアノインドレン、3, 3-ジメチル-5-メトキシインドレン、3, 3-ジメチル-5-クロルインドレンなど)、イミダゾール核(この核は、低級アルキル基、アリール基、ハロゲン原子、低級アルコキシ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、アリル基等の基をもっていてよい; 例えば、1-メチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、1-メチル-4-フェニルイミダゾール、1-エチル-4-フェニルイミダゾール、1-メチルベンズイミダゾール、1-エチルベンズイミダゾール、1-メチル-5-クロルベンズイミダゾール、1-エチル-5, 6-ジクロルベンズイミダゾール、1-エチル-5, 6-ジクロルベンズイミダゾール、1-アリル-5-メトキシベンズイミダゾール、1-メチル-5-シアノベンズイミダゾール、1-エチル-5-シアノベンズイミダゾール、1-メチル-5-フルオロベンズイミダゾール、1-エチル-5-フルオロベンズイミダゾール、1-メチル-5-トリフルオロメチルベンズイミダゾール、1-エチル-5-トリフルオロメチルベンズイミダゾール、1-エチルナフト[1, 2-d]イミダゾール、1-アリル-5, 6-ジクロルベンズイミダゾール、1-アリル-5-クロルベンズイミダゾール、1-フェニルイミダゾール、1-フェニルベンズイミダゾール、1-フェニル-5-クロルベンズイミダゾール、1-フェニル-5, 6-ジクロルベンズイミダゾール、1-フェニル-5-メトキシベンズイミダゾール、1-フェニル-5-シアノベンズイミダゾール、1-フェニルナフト[1, 2-d]イミダゾールなど)。

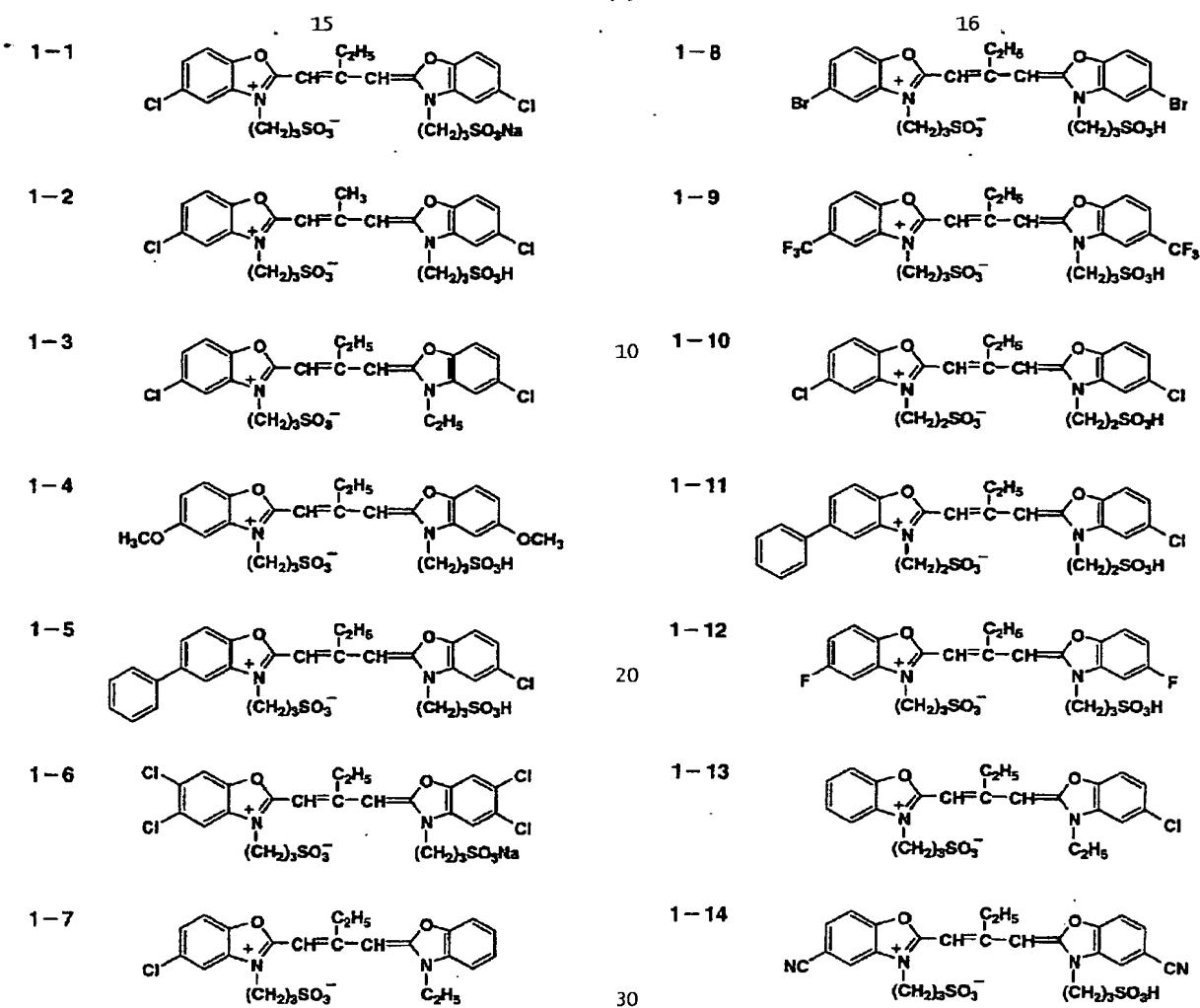
【0054】ビリジン核(この核は、低級アルキル基等の基をもっていてよい; 例えばビリジン、5-メチル-2-ビリジン、3-メチル-4-ビリジンなど)。

【0055】R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、各々R<sub>1</sub>又はR<sub>2</sub>と同義のアルキル基を表わす。次に、一般式(1)及び(2)で表される化合物を例示するが、これらにより本発明に使用する化合物が限定されるものではない。

【0056】

【化5】

特開2002-287281

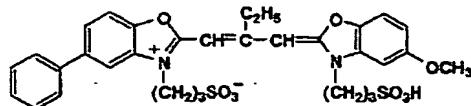


[0057]  
[化6]

[0058]  
[化7]

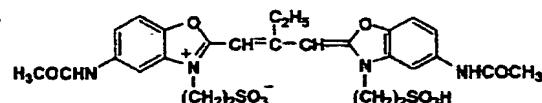
(10)

特開2002-287281

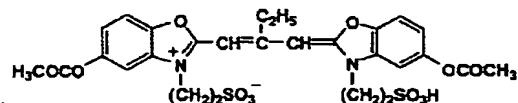
17  
1-15

18

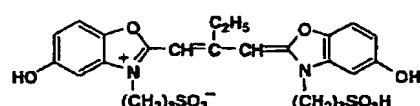
1-16



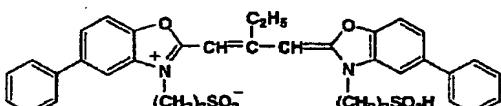
1-17



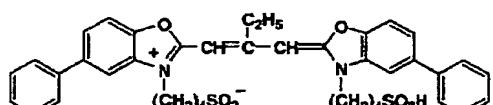
1-18



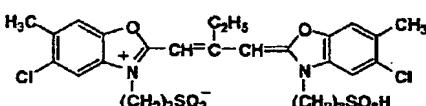
1-19



1-20

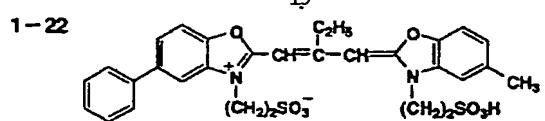
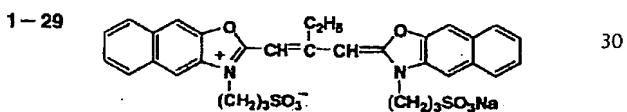
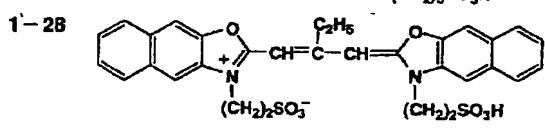
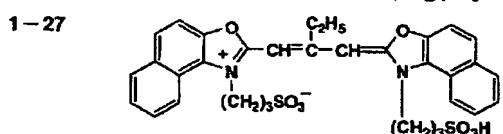
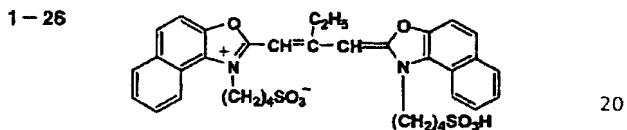
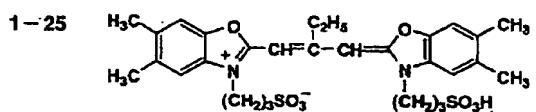
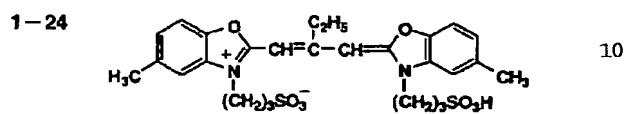
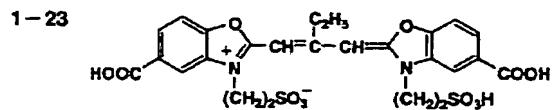


1-21



[0059]

【化8】

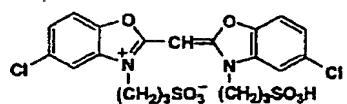
[0060]  
[化9]

(12)

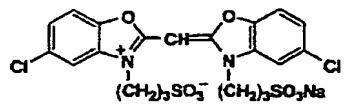
特開2002-287281

22

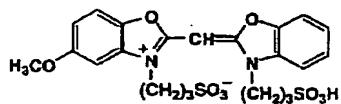
21



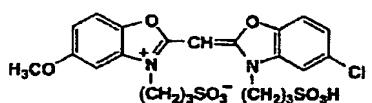
2-2



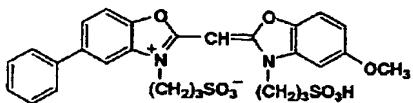
2-3



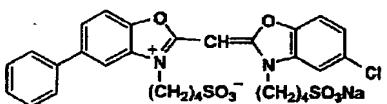
2-4



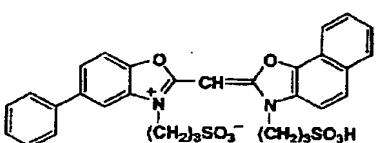
2-5



2-6

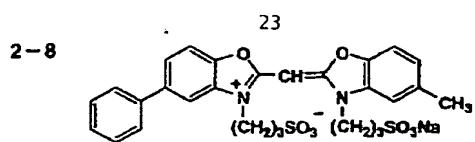


2-7

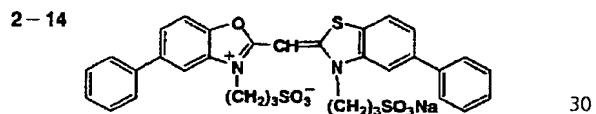
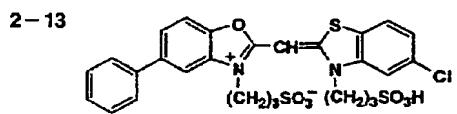
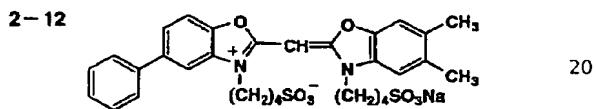
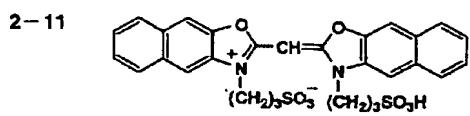
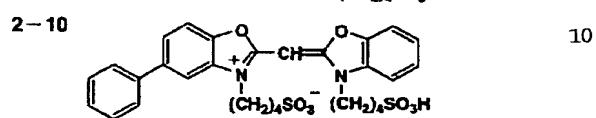
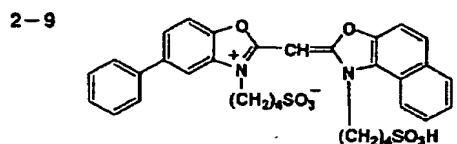


【0061】

【化10】

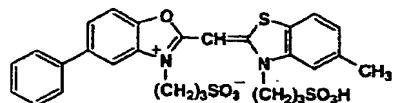


[0062]  
[化11]

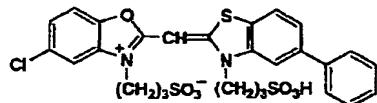


(14)

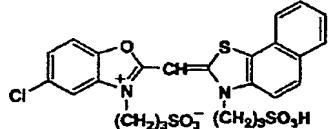
特開2002-287281

25  
2-15

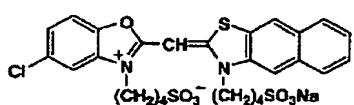
2-16



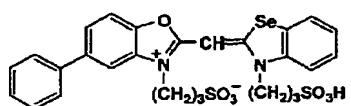
2-17



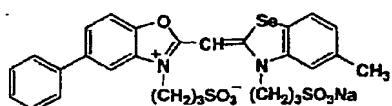
2-18



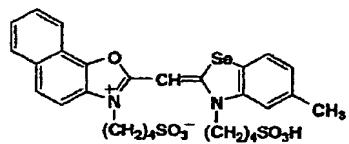
2-19



2-20

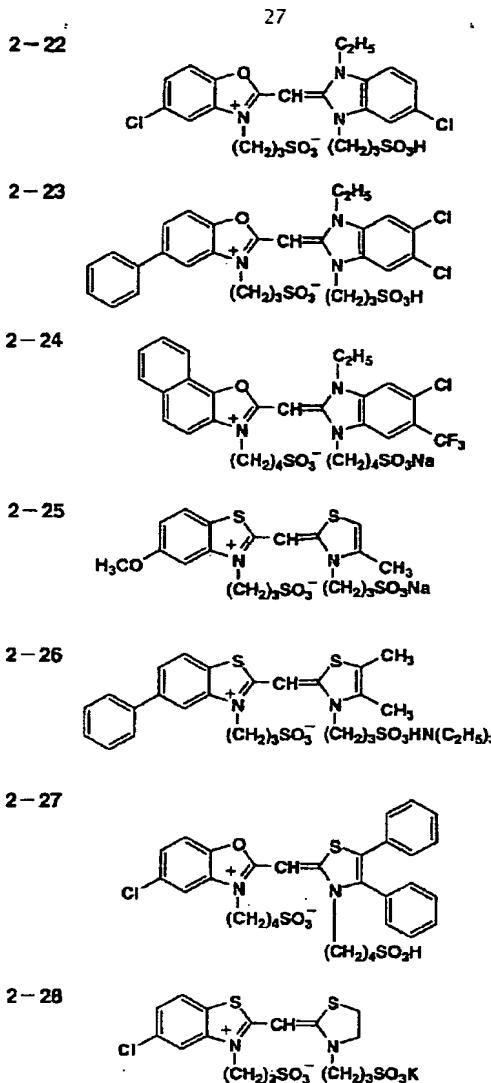


2-21



【0063】

【化12】



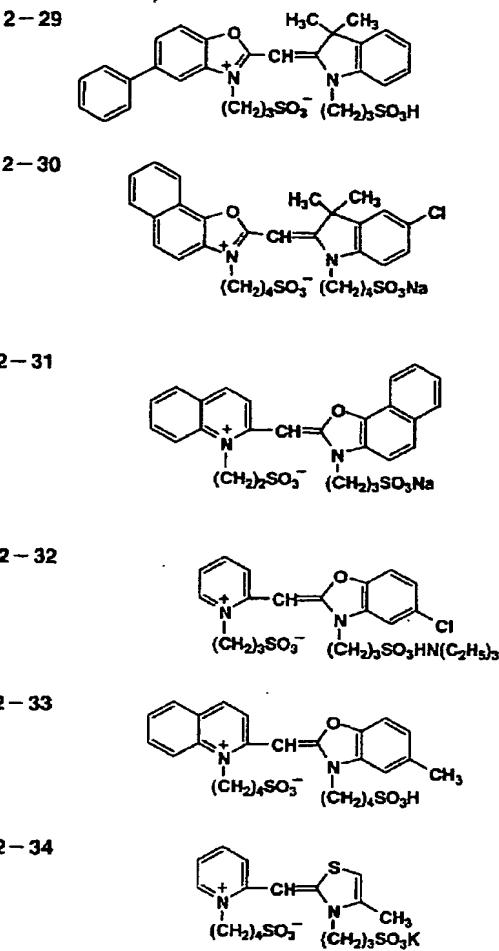
10

20

30

40

50



【0064】  
【化13】

【0065】一般式(1)で表される化合物の添加量は、感光性ハロゲン化銀1モル当たり0.1ミリモル～4ミリモルとなるように添加されることが好ましい。さらに好ましくは0.3ミリモル～3ミリモルである。

【0066】一般式(2)で表される化合物の添加量は、感光性ハロゲン化銀1モル当たり0.01ミリモル～1ミリモルとなるように添加されることが好ましい。さらに好ましくは0.1ミリモル～0.6ミリモルである。

【0067】これらの化合物の溶剤としては、従来用いられている水混和性の有機溶剤が使用できる。例えば、アルコール類、ケトン類、ニトリル類、アルコキシアルコール類等が用いられてきた。具体例として、メタノール、エタノール、n-ブロビルアルコール、イソブロビルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブロバンジオール、アセトン、アセトニトリル、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノールなどがある。

【0068】本発明においては、有機溶媒の溶液として添加する場合よりも、該化合物を酸性溶液又は固体微粒

子状の分散物として添加することにより効果が増大する。特に、実質的に有機溶媒及び／又は界面活性剤が存在しない水系中に分散させた実質的に水に難溶性の固体微粒子分散物の状態で添加されることが好ましい。

【0069】これらの増感色素はおのおの単独又は組み合わせて用いてもよく組み合わせは特に強色増感の目的でしばしば用いられる。また、増感色素とともにそれ自身、分光増感性を持たない色素或いは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感作用を示す物質を乳剤層中に含有してもよい。例えば含窒素異節環核基で置換されたアミノスチルベン化合物（例えば米国特許2,933,390号、同3,635,721号記載のもの）、芳香族有機酸ホルムアルデヒド縮合物（例えば米国特許3,743,510号記載のもの）、カドミウム塩、アザインデン化合物などを含有してもよい。

【0070】本発明に係るこれら一般式(1)及び(2)で表される化合物の添加時期は化学熟成工程時、特に好ましくは化学熟成開始前に行うこともでき、また、本発明に係るハロゲン化銀乳剤の核形成工程時から脱塩工程終了までに添加することによって、分光増感効率の優れた高感度ハロゲン化銀乳剤が得られる。

【0071】次に前記一般式(3)で表される重合体について説明する。式中、R<sub>f</sub>は少なくとも1つのフッ素原子を含有するアルキル基を表し、その炭素数が3～15であることが好ましく、さらに4～10であることが好ましく、特に4～7であることが好ましい。

【0072】L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>は単なる結合かまたは連結基を表し、連結基としてはヘテロ原子またはカルボニル基、アミド基、あるいはこれらと結合したアルキレン基、例えばオキシアルキレン基を表す。ヘテロ原子としては窒素、酸素、イオウ原子が好ましい。

【0073】X<sub>p</sub>は水素、ヒドロキシ基、アニオン性基、カチオン性基、両性基を表し、アニオン性基として

はカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基が好ましく、カウンターカチオンとして、ナトリウムイオン、カリウムイオンなどのアルカリ金属イオン、アンモニウムイオンなどが好ましい。カチオン性基としては、4級アルキルアンモニウム基が好ましく、カウンターアニオンとして、ハロゲン化物イオン、p-トルエンスルホン酸イオンなどが好ましい。

【0074】両性基としては、前記カチオン性基とアニオン性基の結合したものが好ましい。R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>は水素、低級アルキル基、例えばメチル基、エチル基を表す。m、nは重合モル比を表し、m+n=1.0であり、好ましくは0.3≤m≤0.9、0.1≤n≤0.7である。

【0075】本発明においては、R<sub>f</sub>基を含有する異なる複数のモノマーが共重合しても良いし、X<sub>p</sub>基を含有する異なる複数のモノマーが共重合しても良い。すなわち、例えば、R<sub>f1</sub>、R<sub>f2</sub>、R<sub>f3</sub>、…、L<sub>11</sub>、L<sub>12</sub>、L<sub>13</sub>、…、R<sub>101</sub>、R<sub>102</sub>、R<sub>103</sub>、…、X<sub>p1</sub>、X<sub>p2</sub>、X<sub>p3</sub>、…、L<sub>21</sub>、L<sub>22</sub>、L<sub>23</sub>、…、R<sub>111</sub>、R<sub>112</sub>、R<sub>113</sub>、…、m=m<sub>1</sub>+m<sub>2</sub>+m<sub>3</sub>+…、n=n<sub>1</sub>+n<sub>2</sub>+n<sub>3</sub>+…という複合型構成であっても良く、アニオン性基、カチオン性基、ノニオン性基、両性基が複数存在しても良い。

【0076】本発明における該重合体の重量平均分子量としては、15万以下、好ましくは5000～10万である。分子量が上記よりも大きいと、写真構成層塗布液を増粘させたり、塗膜の潤滑強度を低下させたりするので好ましくない。

【0077】以下に、一般式(3)で表される重合体の30具体例を例示するが、本発明で使用することができる重合体はこれらに限定されるものではない。

【0078】

【化14】

## アニオン型重合体

番号	L <sub>1</sub>	Rf	R <sub>10</sub>	m	L <sub>2</sub>	Xp	R <sub>11</sub>	n
1.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	0.5	—	COOH	H	0.5
2.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CONH	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	0.65	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	COOH	H	0.35
3.	CH <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )SO <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	0.7	—	COOH	CH <sub>3</sub>	0.3
4.	(C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> O) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>12</sub> H	CH <sub>3</sub>	0.6	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	COOH	CH <sub>3</sub>	0.4
5.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	C <sub>7</sub> F <sub>15</sub>	CH <sub>3</sub>	0.6	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> O	PO(O <i>Na</i> ) <sub>2</sub>	H	0.4
6.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CONH	C <sub>7</sub> F <sub>14</sub> H	CH <sub>3</sub>	0.65	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub>	COOH	CH <sub>3</sub>	0.35
7.	(C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> O) <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>5</sub> F <sub>10</sub> H	CH <sub>3</sub>	0.65	—	COOH	CH <sub>3</sub>	0.45
8.	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> C <sub>7</sub> F <sub>15</sub>	CH <sub>3</sub>	0.7	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	COOH	CH <sub>3</sub>	0.3
9.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> F <sub>12</sub> H	CH <sub>3</sub>	0.7	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub>	COOH	CH <sub>3</sub>	0.3
10.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CONH	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	0.8	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	SO <sub>3</sub> Na	CH <sub>3</sub>	0.2
11.	CH <sub>2</sub> NHSO <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	0.8	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	SO <sub>3</sub> Na	CH <sub>3</sub>	0.2
12.	(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>2</sub>	C <sub>5</sub> F <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	0.85	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub> Na	CH <sub>3</sub>	0.15
13.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OOC	C <sub>6</sub> F <sub>12</sub> H	CH <sub>3</sub>	0.8	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	SO <sub>3</sub> Na	CH <sub>3</sub>	0.2
14.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CONH	C <sub>7</sub> F <sub>15</sub>	CH <sub>3</sub>	0.8	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	SO <sub>3</sub> Na	CH <sub>3</sub>	0.2
15.	CH <sub>2</sub> NHSO <sub>2</sub>	C <sub>7</sub> F <sub>14</sub> H	CH <sub>3</sub>	0.75	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub> Na	CH <sub>3</sub>	0.25
16.	(C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> O) <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>5</sub> F <sub>10</sub> H	CH <sub>3</sub>	0.85	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	SO <sub>3</sub> Na	CH <sub>3</sub>	0.15
17.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	CH <sub>2</sub> C <sub>7</sub> F <sub>15</sub>	CH <sub>3</sub>	0.8	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	SO <sub>3</sub> Na	CH <sub>3</sub>	0.2
18.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CONH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> F <sub>12</sub> H	CH <sub>3</sub>	0.9	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub> Na	CH <sub>3</sub>	0.1
19.	CH <sub>2</sub> NHSO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> F <sub>12</sub> H	CH <sub>3</sub>	0.85	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	SO <sub>3</sub> Na	CH <sub>3</sub>	0.15
20.	(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> CF(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	0.8	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	SO <sub>3</sub> Na	CH <sub>3</sub>	0.2

[0079]

\* \* [化15]

## カチオン型重合体

番号	L <sub>1</sub>	Rf	R <sub>10</sub>	m	L <sub>2</sub>	Xp	R <sub>11</sub>	n
21.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	0.55	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	0.45
22.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CONH	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	H	0.6	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub>	N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	0.4
23.	CH <sub>2</sub> NHSO <sub>2</sub>	C <sub>5</sub> F <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	0.55	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	0.45
24.	(C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> O) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>12</sub> H	CH <sub>3</sub>	0.65	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH)	CH <sub>3</sub>	0.35
25.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	C <sub>7</sub> F <sub>15</sub>	CH <sub>3</sub>	0.6	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	0.4
26.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CONH	C <sub>7</sub> F <sub>14</sub> H	CH <sub>3</sub>	0.55	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub>	N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	0.45
27.	(C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> O) <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>5</sub> F <sub>10</sub> H	CH <sub>3</sub>	0.5	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	0.5
28.	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> C <sub>7</sub> F <sub>15</sub>	CH <sub>3</sub>	0.55	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	0.45

[0080]

[化16]

## ノニオン型重合体

番号	L <sub>1</sub>	Rf	R <sub>10</sub>	m	L <sub>2</sub>	Xp	R <sub>11</sub>	n
29.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	0.35	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	OH	H	0.65
30.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CONH	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	0.4	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	OH	CH <sub>3</sub>	0.6
31.	CH <sub>2</sub> NHSO <sub>2</sub>	C <sub>5</sub> F <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	0.45	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	OH	CH <sub>3</sub>	0.55
32.	(C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> O) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>12</sub> H	CH <sub>3</sub>	0.4	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	OH	CH <sub>3</sub>	0.6
33.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	C <sub>7</sub> F <sub>15</sub>	CH <sub>3</sub>	0.5	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	OH	CH <sub>3</sub>	0.5
34.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CONH	C <sub>7</sub> F <sub>14</sub> H	H	0.5	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub>	OH	CH <sub>3</sub>	0.5
35.	(C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> O) <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>5</sub> F <sub>10</sub> H	CH <sub>3</sub>	0.45	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	OH	CH <sub>3</sub>	0.55
36.	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )SO <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	H	0.45	(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>15</sub>	H	CH <sub>3</sub>	0.55
37.	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )SO <sub>2</sub>	C <sub>5</sub> F <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	0.45	(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>18</sub>	H	CH <sub>3</sub>	0.55
38.	CH <sub>2</sub> NHSO <sub>2</sub>	C <sub>5</sub> F <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	0.45	(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>15</sub>	H	CH <sub>3</sub>	0.55

【0081】

＊＊【化17】

## 両性型重合体

番号	L <sub>1</sub>	Rf	R <sub>10</sub>	m	L <sub>2</sub>	Xp	R <sub>11</sub>	n
39.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CONH	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	0.6	CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	H	0.4
40.	CH <sub>2</sub> NHSO <sub>2</sub>	C <sub>5</sub> F <sub>11</sub>	H	0.5	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub>	0.5
41.	(C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> O) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>12</sub> H	CH <sub>3</sub>	0.5	CH <sub>2</sub> NHCOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub>	0.45
42.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	C <sub>7</sub> F <sub>15</sub>	CH <sub>3</sub>	0.45	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub>	0.55
43.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CONH	C <sub>7</sub> F <sub>14</sub> H	CH <sub>3</sub>	0.55	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub>	0.45
44.	(C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> O) <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>5</sub> F <sub>10</sub> H	CH <sub>3</sub>	0.5	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub>	0.5
45.	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> OCF <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> C <sub>7</sub> F <sub>15</sub>	CH <sub>3</sub>	0.5	CH <sub>2</sub> CH	(COO <sup>-</sup> )N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	0.5

【0082】

※※【化18】

## 複合型重合体

番号	L <sub>1</sub>	Rf	R <sub>10</sub>	m	L <sub>21</sub>	Xp1	R <sub>111</sub>	n1	L <sub>22</sub>	Xp2	R <sub>112</sub>	n2
46.	(C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> O) <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>5</sub> F <sub>10</sub> H	CH <sub>3</sub>	0.65	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	OH	H	0.15	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	SO <sub>3</sub> Na	CH <sub>3</sub>	0.2
47.	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> OCF <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> C <sub>7</sub> F <sub>15</sub>	CH <sub>3</sub>	0.7	H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	OH	CH <sub>3</sub>	0.1	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	SO <sub>3</sub> Na	CH <sub>3</sub>	0.2
48.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>5</sub> F <sub>12</sub> H	CH <sub>3</sub>	0.7	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	OH	CH <sub>3</sub>	0.1	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	SO <sub>3</sub> Na	CH <sub>3</sub>	0.2

【0083】上記フッ素系界面活性剤の合成方法については、特表平10-501591号、同11-504360号、特開2000-263714号を参考にすることが出来る。

【0084】本発明の一般式(3)で表される化合物は、ハロゲン化銀乳剤層にたいし、支持体から遠い側の親水性コロイド層に含有されるが、該親水性コロイド層としては、保護層、中間層、フィルター層等であるが、特に支持体から最っとも遠い保護層に含有されるのが好ましい。添加量としては制限はないが、0.001～1g/m<sup>2</sup>が好ましく、更に好ましくは0.002～0.2g/m<sup>2</sup>である。

【0085】次に本発明のハロゲン化銀写真感光材料における層構成について説明する。本発明のハロゲン化銀写真感光材料は支持体の一方の面に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有し、反対側の面にバッキン

グ層を有するハロゲン化銀写真感光材料であるが、該支持体としては、透明なプラスチックベースを用いる。

【0086】例えば、三酢酸セルロース、ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)等)、ポリスチレン(シンジオタクチックポリスチレン(SPS)等)などを用いることができる。本発明の目的である医療診断用の感光材料用としては、取り扱い上の剛性を得るために160～180μmの厚みを持つPET支持体が好ましい。支持体は透明性が保たれる範囲で着色されていても良く、0.1～0.2程度の青色着色することがシャーカステンによる透過像観察における眼の疲労を軽減できるため好ましい。また、支持体上に塗設される構成層と支持体との接着性を与えるため、支持体は通常、下引き処理される。

【0087】感光性ハロゲン化銀乳剤層を有する側の構

成層としては、感光性ハロゲン化銀乳剤層以外に導電層（帯電防止層）、中間層、フィルター染料層、保護層等を含んでいてもよい。保護層の乾燥時の膜厚としては、0.4～1.0 μmが好ましく、更には0.5～0.8 μmが好ましい。保護層中に添加される添加剤としては、後掲のリサーチディスクロージャー（RD）に記載されたものを用いることができる。

【0088】感光性ハロゲン化銀乳剤層は、単層でも多層でも良いが、本発明の1つの目的である乳房撮影用感光材料としては、高コントラストを得るために多層構成とし、最上層の乳剤感度を下層の乳剤感度より低くすることが好ましい。コントラストとしては、3.6以上4.7以下の範囲が好ましい。この場合、下層乳剤の感度は隣接の上層乳剤に対して相対対数感度で0.1～0.4高感度であることが好ましく、更には0.15～0.3であることが好ましい。感光性ハロゲン化銀乳剤層の乾燥時の膜厚としては、すべての感光性ハロゲン化銀乳剤層の合計として2～4.6 μmが好ましく、各乳剤層間の膜厚比率は任意でよい。ハロゲン化銀乳剤層中に添加される添加剤としては、後掲のリサーチディスクロージャー（RD）に記載されたものを用いることができる。

【0089】感光性ハロゲン化銀乳剤層側の乾燥時の膜厚としては全層合計で5 μm以下が好ましく、更には3.5 μm以下が好ましい。

【0090】バッキング層側の層構成としては、ハレーション防止染料層、保護層等からなるが、これらの層以外に導電層（帯電防止層）、中間層、その他染料層等を\*

添加剤	RD17643 頁	分類	RD18716 頁	分類	RD308119 頁	分類
化学増感剤	23	III	648	右上	996	III
増感色素	23	IV	648～649		996～8	IVA
減感色素	23	IV			998	IVB
染料	25～6	VIII	649～650		1003	VIII
現像促進剤	29	XXI	648	右上		
カブリ抑制剤・安定剤	24	IV	649	右上	1006～7	VI
增白剤	24	V			998	V
硬膜剤	26	X	651	左	1004～5	X
界面活性剤	26～7	XI	650	右	1005～6	XI
帯電防止剤	27	XII	650	右	1006～7	XIII
可塑剤	27	XII	650	右	1006	XII
スペリ剤	27	XII				
マット剤	28	XVI	650	右	1008～9	XVI
バインダー	26	XXII			1003～4	IX
支持体	28	XVII			1009	XVII

本発明の感光材料を現像する好ましい現像液としては現像主薬として、特開平4-15641号、特開平4-16841号などに記載のジヒドロキシベンゼン、例えばハイドロキノン、バラアミノフェノール類、例えばp-

\* 含んでいても良い。ハレーション防止染料層としては前述の染料を固体分散状態で含有するのが好ましい。バインダーとしてはゼラチン、ポリマーラテックスをはじめ後掲のRDに記載されるものを使用できる。バッキング層側の乾燥時の膜厚としては全層合計で5 μm以下が好ましく、更には3.5 μm以下が好ましい。

【0091】これらの層中に添加される添加剤としては、後掲のリサーチディスクロージャー（RD）に記載されたものを用いることができる。

【0092】本発明の写真感光材料は迅速処理に適するように、該感材の塗布工程において、予め適量の硬膜剤を添加しておき、現像-定着-水洗工程での膨潤率を調整することで乾燥開始前の感光材料中の含水量を少なくすることが好ましい。

【0093】尚、本発明のハロゲン化銀感光材料は現像処理中の膨潤率が100～200%が好ましい。膨潤率とは、各処理液中で膨潤した後の膜厚と現像処理前の膜厚との差を求め、これを処理前の膜厚で除して100倍したものを使う。

【0094】本発明に係るハロゲン化銀感光材料には、各種の写真用添加剤を用いることができる。公知の添加剤としては例えばリサーチ・ディスクロージャーNo. 17643(1978年12月)、同No. 18716(1979年11月)及び同No. 308119(1989年12月)に記載された化合物が挙げられる。これら三つのリサーチ・ディスクロージャーに示されている化合物種類と記載箇所を以下に掲載した。

アミノフェノール、N-メチル-p-アミノフェノール、2,4-ジアミノフェノールなど、3-ビラゾリドン類としては、例えば1-フェニル-3-ビラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル

-3-ビラゾリドン、5, 5-ジメチル-1-フェニル-3-ビラゾリドンなど、また前記の一般式(4)の化合物を用いることができる。

【0095】前記一般式(4)においてR<sub>11</sub>、R<sub>13</sub>は各々独立にヒドロキシル基、メルカブト基、アミノ基(アミノ基は炭素数1~10のアルキル基で例えばメチル、エチル、n-ブチル、ヒドロキシエチル基などを置換基として有するものも含む)、アシルアミノ基(例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ基など)、アルキルスルホニルアミノ基(例えばメタヌスルホニルアミノ基など)、アリールスルホニルアミノ基(例えばベンゼンスルホニルアミノ基、p-トルエンスルホニルアミノ基など)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えばメトキシカルボニルアミノ基など)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ、エチルチオ基など)を表す。

【0096】R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>として好ましい例としては、ヒドロキシル基、アミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基を挙げることができる。Zは好ましくは炭素原子、酸素原子或は窒素原子から構成され、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>が置換している2つのビニル炭素とカルボニル炭素と共同で5~6員環を形成し、特にレダクトン環が好ましい。

【0097】Zの具体例としては、-O-、-C(R<sub>14</sub>)<sub>2</sub>、-C(R<sub>15</sub>)=、-C(=O)-、-N(R<sub>15</sub>)<sub>2</sub>、-N=を組み合わせて構成される。ただしR<sub>14</sub>、R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub>は各々独立に水素原子、炭素数1~10の置換してもよいアルキル基(置換基としてヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基を挙げることができる)、炭素数6~15の置換してもよいアリール基(置換基としてアルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基を挙げができる)、ヒドロキシル基、カルボキシル基を表す。更にこの5~6員環には飽和あるいは不飽和の縮合環を形成してもよい。この5~6員環の例として、ジヒドロフラノン環、ジヒドロピロン環、ピラノン環、シクロペンテノン環、シクロヘキセノン環、ピロリノン環、ピラゾリノン環、ビリドン環、アザシクロヘキセノン環、ウラシル環などが挙げられ、好ましい5~6員環の例として、ジヒドロフラノン環、シクロペンテノン環、シクロヘキセノン環、ピラゾリノン環、アザシクロヘキセノン環、ウラシル環を挙げることができる。

【0098】以下、本発明の一般式(4)で表される化合物の具体例としては、エリソルビン酸ナトリウム、アスコルビン酸ナトリウムの他、特開平10-133338号、3~5頁に記載された化合物を挙げることが出来る。

【0099】本発明において、現像液としては、ハイドロキノン類を実質的に含有せず、一般式(4)の化合物を含有する現像液が好ましい。本発明において実質的に含有しないとは0.1g/1以下の濃度であることを表

す。一般式(4)で表される化合物と3-ビラゾリドン類を組み合わせて用いることは特に好ましい。

【0100】保恒剤としては、亜硫酸塩類、例えば亜硫酸カリウム、亜硫酸ナトリウム、レダクトン類、例えばビペリジノヘキソースレダクションなどを含んでもよく、これらは、好ましくは0.2~1モル/リットル、より好ましくは0.3~0.6モル/リットル用いるのがよい。また、アスコルビン酸類を多量に添加することも処理安定性につながる。

【0101】アルカリ剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、第三磷酸ナトリウム、第三磷酸カリウムの如きpH調節剤を含む。さらに特開昭61-28708号記載のホウ酸塩、特開昭60-93439号記載のサッカロース、アセトオキシム、5-スルホサリチル酸、磷酸塩、炭酸塩などの緩衝剤を用いてもよい。これらの薬剤の含有量は現像液のpHを8.5~11.5、好ましくはpH9.5~10.5とするように選ぶ。

【0102】溶解助剤としては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール類、およびこれらのエステルなど、増感剤としては、例えば四級アンモニウム塩など、現像促進剤、界面活性剤などを含有させることができ。

【0103】銀スラッジ防止剤としては、特開昭56-106244号記載の銀汚れ防止剤、特開平3-51844号記載のスルフィド、ジスルフィド化合物、特開平5-289255号記載のシステイン誘導体或いはトリアジン化合物が好ましく用いられる。

【0104】有機抑制剤としてアゾール系有機カブリ防止剤、例えばインダゾール系、イミダゾール系、ベンズイミダゾール系、トリアゾール系、ベンズトリアゾール系、テトラゾール系、チアシアゾール系、メルカブトアゾール系(例えば1-フェニル-5-メルカブトテトラゾール)化合物などが用いられるが、特には、ニトロインダゾール(5-ニトロインダゾール、6-ニトロインダゾール)を用いることが好ましい。ニトロインダゾールの好ましい添加量としては0.002~0.2g/lであり、好ましくは0.01~0.1g/lである。

【0105】無機抑制剤としては、臭化ナトリウム、臭化カリウム、沃化カリウムなどを含有できる。特に、臭素イオン濃度として臭化カリウム換算で10g/l以上含有することが好ましい。

【0106】この他、L. F. A. メイソン著「フォトグラフィック・プロセッシング・ケミストリー」フォーカルプレス社刊(1966年)の226~229頁、米国特許2,193,015号、同2,592,364号、特開昭48-64933号などに記載のものを用いてもよい。処理液に用いられる水道水中に混在するカルシウムイオンを隠蔽するためのキレート剤には、有機キレート剤として特開平1-193853号記載の鉄との

キレート安定化定数が8以上のキレート剤が好ましく用いられる。無機キレート剤としてヘキサメタブ酸ナトリウム、ヘキサメタブ酸カルシウム、ポリブ酸塩等がある。

【0107】現像硬膜剤としてはジアルデヒド系化合物を用いてもよい。この場合、グルタルアルデヒドが好ましく用いられる。

【0108】本発明における現像処理方法としては、ハイドロキノン類を実質的に含有せず、一般式(4)で表される化合物及びニトロインダゾールを含有し、かつ臭素イオン濃度が臭化カリウムに換算して10g/1以上である現像液を用いることが特に好ましく、本発明の目的である高階調で安定な画像を得ることが出来る。

【0109】本発明の感光材料を現像処理する際の現像液の補充は、感光材料1m<sup>2</sup>当たり50~150mlが好ましく、65~130mlがより好ましい。

【0110】好ましい定着液としては、当業界で一般に用いられている定着素材を含むことができる。

【0111】定着剤としては、チオ硫酸アンモニウム、チオ硫酸ナトリウムなどのチオ硫酸塩であり、定着速度からチオ硫酸アンモニウムが特に好ましい。該チオ硫酸アンモニウムの濃度は0.1~5mol/lの範囲が好ましく、より好ましくは0.8~3mol/lの範囲である。

【0112】定着液のpHは3.8以上、好ましくは4.2以上である。本発明において、定着液は酸性硬膜を行うものであってもよい。この場合硬膜剤としてはアルミニウム化合物が好ましく用いられる。例えば硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、カリ明礬などの形態で添加するのが好ましい。

【0113】その他、定着液には、所望により亜硫酸塩、重亜硫酸塩等の保恒剤、酢酸、ホウ酸等のpH緩衝剤、鉛酸（硫酸、硝酸）や有機酸（クエン酸、亜酸、リンゴ酸など）、塩酸などの各種酸や金属水酸化物（水酸化カリウム、水酸化ナトリウム）等のpH調整剤や硬水軟化能を有するキレート剤を含むことができる。定着促進剤としては、例えば特公昭45-35754号、同58-122535号、同58-122536号記載のチオ尿素誘導体、米国特許第4,126,459号記載のチオエーテルなどが挙げられる。

【0114】本発明の感光材料を定着処理する際の定着液の補充は、感光材料1m<sup>2</sup>当たり50~150mlが好ましく、65~130mlがより好ましい。

【0115】本発明の処理方法には、固体処理剤を用いる方法が好ましい。写真処理剤を固体化するには、濃厚液または微粉ないし粒状写真処理剤と水溶性接着剤を混練し成型するか、仮成型した写真処理剤の表面に水溶性接着剤を噴霧したりすることで被覆層を形成する等、任意の手段が採用できる（特開平4-29136号、同4-85535号、同4-85536号、同4-8553

3号、同4-85534号、同4-172341号参照）。

【0116】好ましい錠剤の製造法としては粉末状の固体処理剤を造粒した後打錠工程を行い形成する方法である。単に固体処理剤成分を混合し打錠工程により形成された固体処理剤より溶解性や保存性が改良され結果として写真性能も安定になるという利点がある。

【0117】錠剤形成のための造粒方法は転動造粒、押し出し造粒、圧縮造粒、解碎造粒、攪拌造粒、流動層造粒、噴霧乾燥造粒等公知の方法を用いることが出来る。錠剤形成のためには、得られた造粒物の平均粒径は造粒物を混合し、加圧圧縮する際、成分の不均一化、いわゆる偏析が起こりにくいという点で、100~800μmのものを用いることが好ましく、より好ましくは200~750μmである。さらに粒度分布は造粒物粒子の60%以上が±100~150μmの偏差内にあるものが好ましい。

【0118】次に得られた造粒物を加圧圧縮する際には公知の圧縮機、例えば油圧プレス機、单発式打錠機、ロータリー式打錠機、ブリケッティングマシンを用いることが出来る。加圧圧縮されて得られる固体処理剤は任意の形状を取ることが可能であるが、生産性、取扱い性の観点から又はユーザーサイドで使用する場合の粉塵の問題からは円筒型、いわゆる錠剤が好ましい。

【0119】さらに好ましくは造粒時、各成分毎例えばアルカリ剤、還元剤、保恒剤等を分別造粒することによって更に上記効果が顕著になる。

【0120】錠剤処理剤の製造方法は、例えば、特開昭51-61837号、同54-155038号、同52-88025号、英国特許第1,213,808号等の明細書に記載される一般的な方法で製造でき、更に顆粒処理剤は、例えば、特開平2-109042号、同2-109043号、同3-39735号及び同3-39739号等の明細書に記載される一般的な方法で製造できる。更にまた粉末処理剤は、例えば、特開昭54-13332号、英国特許第725,892号、同第729,862号及びドイツ特許第3,733,861号等の明細書に記載されるが如き一般的な方法で製造できる。

【0121】上記の固体処理剤の嵩密度は、その溶解性の観点と、本発明の目的の効果の点から錠剤である場合1.0g/cm<sup>3</sup>~2.5g/cm<sup>3</sup>が好ましく1.0g/cm<sup>3</sup>より大きいと得られる固形物の強度の点で、2.5g/cm<sup>3</sup>より小さいと得られる固形物の溶解性の点でより好ましい。固体処理剤が顆粒又は粉末である場合嵩密度は0.40~0.95g/cm<sup>3</sup>のものが好ましい。

【0122】本発明に用いられる自動現像機は公知であるローラー型自動現像機が好ましく用いられる。本発明のハログン化銀写真感光材料を処理する際には、自動現

像機を用いて全処理時間(Dry to dry)が10~45秒で処理されるのが好ましいが、15~30秒で処理されることがさらに好ましい。ここで、処理される感光材料の先端が自動現像機の現像タンク液に浸漬してから次工程の定着タンク液に接するまでの時間を“現像時間”、同様に定着タンク液に浸漬してから水洗タンク液(安定化液)に接するまでの時間を“定着時間”、水洗タンク液に浸漬している時間を“水洗時間”、自動現像機の乾燥ゾーンに入っている時間を“乾燥時間”とするとき、現像時間3~15秒(更には3~10秒)、現像温度25~50°C(更には30~40°C)、定着時間2~12秒(更には2~10秒)、定着温度20~50°C(更には30~40°C)、水洗(安定化)時間2~15秒(更には2~8秒)、水洗(安定化)温度0~50°C(更には15~40°C)、乾燥時間3~12秒(更には3~8秒)、乾燥温度35~100°C(更には40~80°C)が好ましい。本発明のハロゲン化銀写真感光材料は現像、定着及び水洗(又は安定化)を経て、スクイズローラーで水分を絞ってから乾燥される。

【0123】本発明の画像形成方法におけるX線発生装置としては市販されているX線発生装置を使用することが出来る。特に、マンモグラフィー用X線発生装置としてX線発生管の管電圧が40kVp以下の装置が市販されている。マンモグラフィーの専用装置としてはX線発生管の陽極にモリブデン(Mo)を用い、さらにMoフィルター付加することにより散乱によるコントラスト低下を起こす20kVp以上の連続X線を除去し、特性X線を含む単色に近いX線を発生させる装置が主流となっている。また、X線吸収が高い高乳腺密度の乳房や厚い乳房でのコントラストを得る目的でロジウム(Rh)陽極やタングステン(W)陽極にRhフィルターを組み合わせた装置も知られている。陽極の焦点サイズは微小化の傾向にあり0.1~0.3mmの装置が一般化している。

【0124】本発明に係るX線蛍光増感紙に用いられる好ましい蛍光体としては以下に示すものが挙げられる。  
【0125】タングステン酸塩系蛍光体(CaWO<sub>4</sub>など)、テルビウム賦活希土類酸硫化物系蛍光体[Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Tb, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Tb, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Tb等]、テルビウム賦活希土類磷酸塩系蛍光体(YPO<sub>4</sub>: Tb, GdPO<sub>4</sub>: Tb等)、テルビウム賦活希土類オキシハロゲン化物系蛍光体LaOB<sub>2</sub>: Tb, GdOB<sub>2</sub>: Tb等)、ツリウム賦活希土類オキシハロゲン化物系蛍光体(LaOB<sub>2</sub>: Tm等)、硫酸バリウム系蛍光体(BaSO<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>等)、2価のユーロピウム賦活アルカリ土類金属磷酸塩系蛍光体[Ba<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: Eu<sup>2+</sup>等]、2価のユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体(Ba<sub>2</sub>FCI: Eu<sup>2+</sup>, Ba<sub>2</sub>FBr: Eu<sup>2+</sup>等)、沃化物系蛍光体(CsI: Na, CsI: Tl等)、硫化

物系蛍光体[ZnS: Ag, (Zn, Cd)S: Ag等]、磷酸ハフニウム系蛍光体(HfP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: Cu等)、ただし本発明に用いられる蛍光体はこれらに限られものではない。

【0126】これらの内、特に、テルビウム賦活ガドリニウムオキシサルファイト(Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Tb)を蛍光体としたものが好ましい。

【0127】蛍光体粒径は、各蛍光体層を構成する蛍光体粒子のそれぞれの層の平均粒子径をR、粒径分布をσとしたときに、各層において $0 < \sigma / R \leq 0.5$ の関係を満たすものが好ましい。好ましくは各層において $0 < \sigma / R \leq 0.3$ の関係を満たし、さらに好ましくは各層において $0 < \sigma / R \leq 0.15$ の関係を満たすことが望ましい。ここで、平均粒子径Rは個数平均、粒径分布σは標準偏差を示す。

【0128】本発明に係るX線蛍光増感紙の蛍光体層中における蛍光体の充填率は68%以上あって、好ましくは70%以上でさらに好ましくは72%以上である。充填率を高める方法としては、結合剤に熱可塑性エラストマーを用い、圧縮処理して蛍光体層中の空隙率を小さくする方法等が知られている。蛍光体層の厚みは135μm以上であるが150μm以上、250μm以下であることが好ましい。

【0129】本発明のX線蛍光増感紙は、傾斜粒径構造で蛍光体を充填することが好ましい。特に表面保護層側に大粒径の蛍光体粒子を塗布し、支持体側に小粒径の蛍光体粒子を塗布することが好ましく、小粒径のものは0.5~2.0μmで、大粒径のものは10~30μmの範囲が好ましい。

【0130】本発明の組み合わせに使用するX線蛍光増感紙は、蛍光体粒子の充填率を高めることでX線吸収率は45%以上であるが、50%以上あることが好ましい。なおX線吸収量は次のようにして求められる。即ち、3相の電力供給で固有透過がアルミニウム2.2mm相当のX線発生装置から80kVpで運転されるタンクスチールダーゲットから生じたX線を厚さ3mmの純度99%以上のアルミニウム板を透過させ、ターゲット管のタンクスチールアノードから200cmの位置に固定したX線蛍光増感紙に到着させ、次いでそのX線蛍光増感紙の蛍光体層から50cm後の位置で電離型線量計を用いて測定しX線吸収量を求めた。基準としては蛍光増感紙を透過させないで測定した上記測定位置でのX線量を用いた。

【0131】本発明に係るX線蛍光増感紙に用いられる好ましい結合剤としては熱可塑性エラストマーが挙げられる。具体的にはポリスチレン、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリブタジエン、エチレン酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、天然ゴム、フッ素ゴム、ポリイソブレン、塩素化ポリエチレン、ステレン-ブタジエンゴム及びシリコンゴムからなる群よ

り選ばれる少なくとも1種の熱可塑性エラストマーが挙げられる。

## 【0132】

【実施例】以下に、本発明を実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

## 【0133】実施例1

以下に示す全ての乳剤は図1に示すハロゲン化銀乳剤の製造装置を用いて調製した。反応容器の容積は32リットルであった。また、限外濾過ユニットとしては旭化成SIP-1013、循環ポンプとしてはDAIDO Rotoray Pumpを使用した。限外濾過工程の乳剤循環部分の容積は1.2リットルであり、15リットル/分の一定流速で乳剤を循環させた。したがって、反応物溶液の滞留時間は4.8秒であり、限外濾過工程の乳剤循環部分の容積は、反応容器の容積の3.8%であつ\*

(B-101)

低分子量ゼラチン(平均分子量2万)

32.4g

臭化カリウム

9.92g

H<sub>2</sub>O

12938.0ml

(S-101)

硝酸銀

50.43g

H<sub>2</sub>O

225.9ml

(X-101)

臭化カリウム

35.33g

H<sub>2</sub>O

224.7ml

〔熟成工程〕上記添加終了後に下記G-101液を加え、30分間を要して60°Cに昇温した。昇温後、60°Cのまま20分間攪拌を保持した。続いて28%アンモニア水溶液を加えてpHを9.5に調整し、更に7分間保持した。ここに1mol/lの硝酸水溶液を添加しpHを5.8に調整した。この間溶液の銀電位(飽和銀-塩化銀電極を比較電極として銀イオン選択電極で測定)を1mol/lの臭化カリウム溶液を用いて14mVに制御した。

(G-101)

アルカリ処理不活性ゼラチン(平均分子量10万)

139.1g

化合物A:

HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>[CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O]<sub>n</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>p</sub>H  
(m+n=9,77)の10質量%メタノール溶液

4.64ml

H<sub>2</sub>O

3266.0ml

〔粒子成長工程-1〕熟成終了後、続いてダブルジェット法を用いてS-102液とX-102液を流量を加速しながら(終了時と開始時の添加流量の比が約1.2倍)38分間で添加した。添加終了後にG-102液を加え、攪拌回転数を550回転/分に調整した後、引き続★

(S-102)

硝酸銀

639.8g

H<sub>2</sub>O

2866.2ml

(X-102)

臭化カリウム

448.3g

H<sub>2</sub>O

2850.7ml

(G-102)

アルカリ処理不活性ゼラチン(平均分子量10万)

203.4g

\*た。粒子成長過程における粒子間距離の制御は、上記限外濾過工程における透過フランクスを適宜制御して行った。具体的には、図1の流量調節用バルブ19の調整によって行い、粒子成長工程-1および粒子成長工程-2の全域にわたり、粒子成長工程-1開始時の平均粒子間距離に保たれるよう反応容器内の反応物溶液を限外濾過装置へ循環させて濃縮を実施した。

【0134】(Em1-1～Em1-5:下層乳剤の調製)

〔核生成工程〕反応容器内の下記ゼラチン溶液B-101液を30°Cに保ち、図1の混合攪拌装置を用いて攪拌回転数450回転/分で攪拌しながら、0.5mol/lの硫酸を用いてpHを1.96に調整した。その後ダブルジェット法を用いてS-101液とX-101液を5.0ml/秒の流量で添加し核形成を行った。

【0135】

10

30

30

30

30

※Hを5.8に調整した。この間溶液の銀電位(飽和銀-塩化銀電極を比較電極として銀イオン選択電極で測定)を1mol/lの臭化カリウム溶液を用いて14mVに制御した。

【0136】

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

45,		46
前記〔化合物A〕の10質量%メタノール溶液		6. 20 ml
H <sub>2</sub> O (S-103)		1867. 0 ml
硝酸銀	989. 8 g	
H <sub>2</sub> O (X-103)	1437. 2 ml	
臭化カリウム	679. 6 g	
沃化カリウム	9. 5 g	
H <sub>2</sub> O	1412. 0 ml	

〔粒子成長工程-2〕上記添加終了後に、反応容器内の溶液温度を20分を要して40°Cに降温した。その後、

3. 5 mol/lの臭化カリウム水溶液を用いて反応容器内の銀電位を-18mVに調整した後、S-104液\*

(S-104)		
硝酸銀	672. 0 g	
H <sub>2</sub> O (X-104)	975. 8 ml	
臭化カリウム	470. 8 g	
H <sub>2</sub> O	959. 4 ml	

粒子成長工程-1および粒子成長工程-2の全域にわたり、粒子成長工程-1開始時の平均粒子間距離が保たれるように反応容器内の反応物溶液を限外濾過装置へ循環させて濃縮を実施した。

【0139】上記成長終了後に常法に従い脱塩・水洗処理を施し、ゼラチンを加えて良く分散し、40°CにてpHを5. 8、pAgを8. 1に調整した。得られた乳剤は、平均粒子厚さ0. 18 μm、平均粒子直径1. 13 μm、平均アスペクト比6. 3、体積粒径の変動係数0. 08の六角平板状粒子であった。この乳剤をEm 1-1とした。

【0140】臭化カリウム溶液X-104液に仕上がり乳剤中のハロゲン化銀1モル当たり、表1記載の金属化合物を表1記載の量添加した以外Em 1-1と同様にし※

(B-201)		
低分子量ゼラチン(平均分子量2万)	32. 4 g	
臭化カリウム	9. 92 g	
H <sub>2</sub> O (S-201)	12938. 0 ml	
硝酸銀	50. 43 g	
H <sub>2</sub> O (X-201)	225. 9 ml	
臭化カリウム	35. 33 g	
H <sub>2</sub> O	224. 7 ml	

〔熟成工程〕上記添加終了後に下記G-201液を加え、30分間を要して60°Cに昇温した。昇温後、60°Cのまま20分間攪拌を保持した。続いて28%アンモニア水溶液を加えてpHを9. 5に調整し、更に7分間保持した。ここに1mol/lの硝酸水溶液を添加しp★

(G-201)		
アルカリ処理不活性ゼラチン(平均分子量10万)	139. 1 g	

10\*とX-104液を流量を加速しながら(終了時と開始時の添加流量の比が1. 2倍)7分間で添加した。

【0138】

20\*で、Em 1-2～Em 1-5を得た。平均粒径厚さ、平均粒子直径、平均アスペクト比、体積粒径の変動係数はいずれもEm 1-1と同じであった。

【0141】(Em 2-1～Em 2-5：上層乳剤の調製)下記に示す様にEm 1-1と同じ装置および方法を用いてEm 2-1を調製した。

【0142】〔核生成工程〕反応容器内の下記ゼラチン溶液B-201液を30°Cに保ち、図1の混合攪拌装置を用いて攪拌回転数450回転/分で攪拌しながら、0. 5mol/lの硫酸を用いてpHを1. 96に調整した。その後ダブルジェット法を用いてS-201液とX-201液を5. 0 ml/秒の流量で添加し核形成を行った。

【0143】

★Hを5. 8に調整した。この間溶液の銀電位(飽和銀-塩化銀電極を比較電極として銀イオン選択電極で測定)を1mol/lの臭化カリウム溶液を用いて14mVに制御した。

【0144】



す。

	表1記載の量
アデニン	1.0 mg
チオシアノ酸アンモニウム	7.0 mg
塩化金酸	1.0 mg
チオ硫酸ナトリウム	5.0 mg
セレン増感剤の分散液（トリフェニルfosfinセレナイトとして）	1.0 mg
沃化銀微粒子	0.3 mmol
4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン	6.00 mg
ゼラチン	4.0 g
増感色素の固体微粒子状分散物は公知の方法によって調製した。	ディゾルバーを有する高速攪拌型分散機により50°C下において分散翼周速40m/秒で30分間分散を行った。その後速やかに減圧下で、酢酸エチルの残留濃度が0.3質量%以下になるまで攪拌を行いつつ、酢酸エチルを除去した。その後、この分散液を純水で希釈して80kgに仕上げた。このようにして得られた分散液の一部を分取して上記実施例に使用した。
【0151】即ち上記分光増感色素の所定量を予め27°Cに調温した水に加え、高速攪拌（ディゾルバー）で3,500 rpmにて30~120分間にわたって攪拌することによって得た。	【0153】この様にして、表1に示すように、E m 1-1~1-5からE 1-1~E 1-13下層乳剤を、E m 2-1~2-5からE 2-1~E 2-13の上層乳剤を調製し使用した。
【0152】又、上記のセレン増感剤の分散液は次のように調製した。即ち、トリフェニルfosfinセレナイト120gを50°Cの酢酸エチル30kg中に添加し、攪拌し完全に溶解した。他方で写真用ゼラチン3.8kgを純水3.8kgに溶解し、これにドデシルベンゼンスルフォン酸ナトリウム2.5質量%水溶液9.3gを添加した。次いでこれらの2液を混合して直径10cmの	【0154】 【表1】

乳剤番号	使用乳剤	ドープ量		一般式(1)の化合物		一般式(2)の化合物	
		種類	ドープ量 ※1	種類 (例示番号)	添加量 ※1	種類 (例示番号)	添加量 ※1
下層乳剤	E 1 - 1	E 1 - 1	なし	-	1 - 1	0.40	無し
	E 1 - 2	E 1 - 2	例示番号 1	$1 \times 10^{-9}$	1 - 1	0.40	無し
	E 1 - 3	E 1 - 2	例示番号 1	$1 \times 10^{-9}$	1 - 1	0.40	2 - 6 0.10
	E 1 - 4	E 1 - 2	例示番号 1	$1 \times 10^{-9}$	1 - 1	0.40	2 - 12 0.10
	E 1 - 5	E 1 - 2	例示番号 1	$1 \times 10^{-9}$	1 - 1	0.40	2 - 13 0.10
	E 1 - 6	E 1 - 2	例示番号 1	$1 \times 10^{-9}$	1 - 1	0.40	2 - 15 0.10
	E 1 - 7	E 1 - 2	例示番号 1	$1 \times 10^{-9}$	1 - 3	0.40	2 - 6 0.10
	E 1 - 8	E 1 - 2	例示番号 1	$1 \times 10^{-9}$	1 - 5	0.40	2 - 6 0.10
	E 1 - 9	E 1 - 2	例示番号 1	$1 \times 10^{-9}$	1 - 6	0.40	2 - 6 0.10
	E 1 - 10	E 1 - 2	例示番号 1	$1 \times 10^{-9}$	1 - 9	0.40	2 - 6 0.10
	E 1 - 11	E 1 - 3	例示番号 6	$1 \times 10^{-9}$	1 - 1	0.40	2 - 6 0.10
	E 1 - 12	E 1 - 4	例示番号 13	$1 \times 10^{-9}$	1 - 1	0.40	2 - 6 0.10
	E 1 - 13	E 1 - 5	例示番号 19	$1 \times 10^{-9}$	1 - 1	0.40	2 - 6 0.10
上層乳剤	E 2 - 1	E 2 - 1	なし	-	1 - 1	0.40	無し
	E 2 - 2	E 2 - 2	例示番号 1	$1 \times 10^{-9}$	1 - 1	0.40	無し
	E 2 - 3	E 2 - 2	例示番号 1	$1 \times 10^{-9}$	1 - 1	0.40	2 - 6 0.10
	E 2 - 4	E 2 - 2	例示番号 1	$1 \times 10^{-9}$	1 - 1	0.40	2 - 12 0.10
	E 2 - 5	E 2 - 2	例示番号 1	$1 \times 10^{-9}$	1 - 1	0.40	2 - 13 0.10
	E 2 - 6	E 2 - 2	例示番号 1	$1 \times 10^{-9}$	1 - 1	0.40	2 - 15 0.10
	E 2 - 7	E 2 - 2	例示番号 1	$1 \times 10^{-9}$	1 - 3	0.40	2 - 6 0.10
	E 2 - 8	E 2 - 2	例示番号 1	$1 \times 10^{-9}$	1 - 5	0.40	2 - 6 0.10
	E 2 - 9	E 2 - 2	例示番号 1	$1 \times 10^{-9}$	1 - 6	0.40	2 - 6 0.10
	E 2 - 10	E 2 - 2	例示番号 1	$1 \times 10^{-9}$	1 - 9	0.40	2 - 6 0.10
	E 2 - 11	E 2 - 3	例示番号 6	$1 \times 10^{-9}$	1 - 1	0.40	2 - 6 0.10
	E 2 - 12	E 2 - 4	例示番号 13	$1 \times 10^{-9}$	1 - 1	0.40	2 - 6 0.10
	E 2 - 13	E 2 - 5	例示番号 19	$1 \times 10^{-9}$	1 - 1	0.40	2 - 6 0.10

※1 : nmol/molAg

【0155】(乳剤層塗布液の調製) 上記で得た各乳剤 40\* した。

(ハロゲン化銀 1 モル当たり) に下記の各種添加剤を加 【0156】

えそれぞれ上層乳剤層塗布液、下層乳剤層塗布液を調製\*

1, 1-ジメチロール-1-ブロム-1-ニトロメタン	7 mg
t-ブチルカテコール	130 mg
ポリビニルビロリドン (分子量 10, 000)	1. 0 g
ポリスチレンスルホン酸ナトリウム	2. 0 g
トリメチロールプロパン	7. 0 g
ニトロフェニル-トリフェニル-ホスホニウムクロリド	20 mg
1, 3-ジヒドロキシベンゼン-4-スルホン酸ナトリウム	400 mg
2-メルカプトベンツイミダゾール-5-スルホン酸ナトリウム	

53

54.

10mg

 $n-C_4H_9OCH_2CH(OH)CH_2N(CH_2COOH)_2$ , 650mg

(乳剤層側保護層塗布液の調製)

ゼラチン

0.9g/m<sup>2</sup>

マット剤(平均粒径4μmのPMMA)

30mg/m<sup>2</sup>硬膜剤( $CH_2=CHSO_2CH_2CONHCH_2-$ )

膨潤率が150%になるように添加量を調整

化合物(S-1)

7mg/m<sup>2</sup>

化合物(S-2)

40mg/m<sup>2</sup>

一般式(3)の重合体(表2に記載の化合物)

表2記載の量

比較化合物(S-3)

表2記載の量

バッキング層側の塗布液の調製を以下のように行った。\* \* 【0157】

(ハレーション防止染料層液の調製)

ゼラチン

2.1g/m<sup>2</sup>

染料(D-1)

35mg/m<sup>2</sup>

染料(D-2)

35mg/m<sup>2</sup>

染料(D-3)

35mg/m<sup>2</sup>

(保護層塗布液の調製)

ゼラチン

0.9g/m<sup>2</sup>

マット剤(平均粒径5μmのPMMA)

100mg/m<sup>2</sup>

化合物(S-1)

7mg/m<sup>2</sup>

化合物(S-2)

50mg/m<sup>2</sup>

一般式(3)の重合体N o. 36

10mg/m<sup>2</sup>硬膜剤( $CH_2=CHSO_2CH_2CONHCH_2-$ )

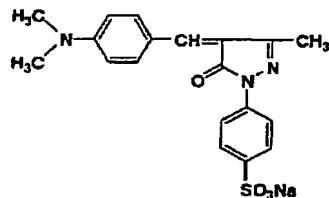
膨潤率が150%になるように添加量を調整

固体微粒子分散体染料の調製は次のように行った。すな

染料(D-1)

わち、ポールミル容器に水と界面活性剤アルカノールX  
C(デュポン社製)を入れ、染料(D-1~3)を加  
え、酸化ジルコニウムのビーズを入れて容器を密閉し、  
4日間ポールミル分散した。

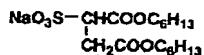
30



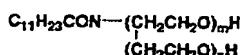
【0158】

【化19】

化合物(S-1)



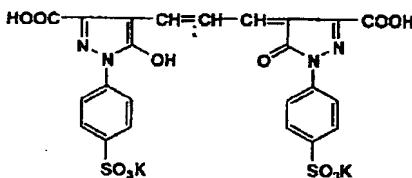
化合物(S-2)



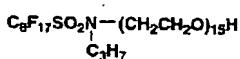
m+n=10

40

染料(D-2)



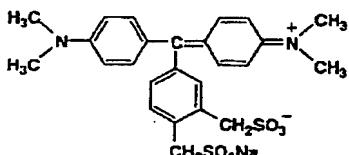
化合物(S-3)



【0159】

【化20】

染料(D-3)

【0160】(塗布)これらの塗布液を用いて、支持体  
の一方の面に、銀量が上層乳剤層1.5g/m<sup>2</sup>、下層  
50 乳剤層1.5g/m<sup>2</sup>、乳剤保護層ゼラチン量0.9g

／m<sup>2</sup>となるようにまた、もう一方の面に、ハレーシヨン防止染料層、保護層を、2台のスライドホッパー型コーターを用い、グリシルメタクリレート50質量%、メチルアクリレート10質量%、ブチルメタクリレート40質量%、の3種のモノマーからなる共重合体の濃度が10質量%になるように希釈して得た共重合体分散液を下引液として塗布乾燥した厚さ175μmの青色着色したポリエチレンテレフタレート支持体の両面に毎分120mのスピードで同時塗布を行い2分20秒で乾燥し、ハロゲン化銀写真感光材料試料No. 1~20を作製した。また、上層乳剤層のみと下層乳剤層のみを同様に塗布した試料を作製した。ただし、この場合は、乳剤保護層は試料No. 1と同じものを使用した。上層乳剤のみの試料と下層乳剤のみの試料を用い、両乳剤の感度差を下記のセンシトメトリーの方法で求めた結果は表1に示した下層乳剤と上層乳剤の組合せの場合いずれも△10g=0.18~0.19であった。

## 【0161】〈固体現像剤の作製〉

【造粒物（A）】メタ重亜硫酸ナトリウム1050g、1-フェニル-3-ピラゾリドン450g、エリソルビン酸ナトリウム一水塩を7200g、結合剤D-ソルビット810g、N-アセチル-DL-ベニシラミン7g、グルタルアルデヒド重亜硫酸付加物300gを市販の攪拌造粒機中で室温にて約3分間混合し、150mlの水を1分間かけて添加することにより造粒した後、造粒物を流動層乾燥機で50°Cにて2時間乾燥して造粒物の水分をほぼ完全に除去する。

【0162】【造粒物（B）】炭酸カリウム9500g、沃化カリウム6.0gをそれぞれ市販のバニタムミル中で平均10μmになるまで粉碎する。これらの微粉とDTPA-Na 170g、亜硫酸ナトリウム425g、5-メルカブト-（1H）-テトラゾリル酢酸Na\*塩8.3g、1-(3-スルホフェニル)-5-メルカ\*

化合物(HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH)	1000g
メタ重亜硫酸ナトリウム	920g
5-メルカブト-テトラゾール	50g
結合剤バインフロー	900g

を加え、市販の攪拌造粒機中で室温にて約3分間混合し、150mlの水を1分間かけて添加することにより造粒した後、造粒物を流動層乾燥機で40°Cで乾燥して水分をほぼ完全に除去する。

【0166】【造粒物（D）】ホウ酸250g、硫酸アルミ・8水塩1500g、琥珀酸1150g、酒石酸250g、マンニット208g、D-ソルビット100gを加え、市販の攪拌造粒機中で室温にて約3分間混合し、150mlの水を1分間かけて添加することにより造粒した後、造粒物を流動層乾燥機で40°Cで乾燥して水分をほぼ完全に除去する。

【0167】このようにして得られた造粒物（C）と酢酸ナトリウム1400g及び1-ヘキサンスルホン酸ナ

\*ブロテトラゾールNa塩40g、5-ニトロインダゾール3.0g、結合剤マンニットール1500g、D-ソルビット600gを加え市販の攪拌造粒機中で室温にて約3分間混合し、125mlの水を1分間かけて添加することにより造粒した後、造粒物を流動乾燥機で40°Cにて2時間乾燥して造粒物の水分をほぼ完全に除去する。

【0163】このようにして得られた造粒物（A）に1-オクタンスルホン酸ナトリウムを総質量の1.0%、メチル-β-シクロデキストリンを総質量の3%、25°C、40%RH以下に調湿された部屋で添加混合し、更に造粒物（B）には1-オクタンスルホン酸ナトリウムを総質量の1.2%、メチル-β-シクロデキストリンを総質量の3%、25°C40%RH以下に調湿された部屋で添加混合し、菊水製作所社製タフプレスコレクト1527HUを改造した打錠機により圧縮打錠を行い、各現像錠剤（A）、（B）を作製した。尚、1錠当たり充填量は（A）8.45g、（B）12.4gにした。これを（A）60個、（B）50個（溶解後の容量が5.0リットルになる量）を防湿のため以下の層構成を有する包装材料を使用して錠剤を封入包装した。

【0164】包装材料は、2軸延伸ナイロン（ONY）15μm厚/酸化アルミニウム蒸着PET 12μm厚/2軸延伸ポリプロピレン（OPP）25μm厚/低密度ポリエチレン（LDPE）40μm厚からなるラミネート材料で作製した袋であり、この包装材料の錠剤と接する側（内側）の有効表面積は、1300cm<sup>2</sup>であった。

## 【0165】〈固体定着剤の作製〉

【造粒物（C）】チオ硫酸アンモニウム/チオ硫酸ナトリウム（90/10質量比）14580gを市販のバニタムミル中で平均10μmになるまで粉碎する。この微粉に、

トリウムを総質量の2.5%、25°C、40%RH以下に調湿された部屋で添加混合し、造粒物（D）には酢酸ナトリウム1400gを添加し、更に1-ヘキサンスルホン酸ナトリウムを総質量の3.0%、25°C40%RH以下に調湿された部屋で添加混合し、菊水製作所社製タフプレスコレクト1527HUを改造した打錠機により圧縮打錠を行い、各定着錠剤（C）、（D）を作製した。尚、1錠当たり充填量は（C）10.5g、（D）8.95gにした。これを（C）92個、（D）28個（溶解後の容量が5.0リットルになる量）を防湿のため現像錠剤（A）、（B）で使用した包装材料を使用して錠剤を封入包装した。
--

## 現像スターター処方（現像液1リットルに対する添加量）

N-アセチル-DL-ペニシラミン	0.11g
ジエチレングリコール	48.5g
5-メルカブト-(1H)-テトラゾリル酢酸Na	0.12g
酢酸90%	11.5g
KBr	16.0g
純水で仕上げ	67ml

自動現像機はTCX-701（コニカ（株）社製）を用いた。スタート時の現像タンク内の現像液は現像錠剤を溶解した現像液7.8リットルを入れ、スターターを加えてスタート液として現像槽を満たして処理を開始した。スターター添加量は6.7ml／現像液1リットルで現像槽容量7.8リットルに合う量を添加した。定着液も同様に調製した定着液5.6リットルをTCX-701の定着処理タンクに入れてスタート液とした。

【0168】現像、定着とともに各々の固体剤の投入口にそれぞれの包装袋を手で開封したものをセットし内蔵ケミカルミキサーに錠剤を落とすと同時に温水（25～30°C）を注水し攪拌溶解しながら溶解時間25分で5.0リットルに調液する。これを現像・定着補充液として用いた。

【0169】現像液を溶解した時のpHは10.15、スターターを添加した時のpHは9.90であった。定着液の溶解pHは4.25であった。

【0170】内蔵ケミカルミキサーは調液槽と予備タンク槽に分かれており調液槽容量は5.0リットル、予備タンク容量も5.0リットルであり、フィルムをランニング処理中に調液槽で作製された補充液がなくなつても、また攪拌溶解時間（約25分）中に無補充状態にならぬように補充液が供給されるように予備タンクが設けられている。

【0171】現像温度34°C（補充量は100ml/m²）、定着温度34°C（補充量は100ml/m²）、水18°C（5リットル/m²）、乾燥温度55°Cで処理時間4.5秒で評価を行った。

【0172】〈センシトメトリーの評価〉得られた感光材料試料No.1～20を用い、乳剤面をマンモグラフィー用X線蛍光増感紙M-100（コニカ（株）社製）の蛍光体層面とカセット内で密着した。密着性を高く、且つ一定にするために10分間静置してからX線照射を行った。X線発生装置は東芝（株）製（ROTANODE）を用い、管電圧27KVp、管電流100mA（焦点サイズ0.4mm）で0.5秒照射した。このとき、厚さ2cmのアクリル板を陽極から20cmの位置に配置した。現像処理してから、距離方法でセンシトメトリー曲線を作成し、感度、カブリ、階調を求めた。なお、感度の値はカブリ+1.0の濃度を得るに必要なX線量

の逆数として求め試料No.1のフィルムの値を100として相対感度で評価した。階調はX線露光量の対数を横軸に、光学濃度を縦軸に取り、単位長を等しくした座標上の特性曲線において、カブリ+0.25の点と、カブリ+2.0の点を結ぶ直線と、横軸のなす角度をθとしたときのtanθで表した。

【0173】〈耐すり傷性の評価〉未露光の試料フィルムを、23°C、相対湿度40%の条件下で2時間放置後、同条件下で市販のナイロンタワシを用いて9.8kPaの加重をかけてこすった後、前記条件の自動現像機で処理を行い、目視による評価を行った。

## 【0174】

- 20 A：ほとんどすり傷がない
  - B：実用上問題のないレベルだが、すり傷が若干ある
  - C：すり傷が目立つ程度に発生し、実用上問題である
  - D：すり傷が非常に多く、傷の幅も太く濃度も濃い
- 〈耐指紋跡性の評価〉室温23°C、相対湿度50%に保たれた条件下で未露光の試料フィルムを手の指で3秒間軽く押さえ、前記と同様の方法で濃度が約1.0となるよう露光現像処理した。得られた試料を目視により下記の4段階で評価を行った。

## 【0175】

- A：ほとんど指紋跡はついていない
  - B：よく見るとわずかに指紋跡がある
  - C：指紋跡が目立つ程度に発生している
  - D：指紋跡が非常に強く、実用上問題である
- 〈診断能評価〉得られた試料を用い、センシトメトリー評価と同じ装置で試料を入れたカセッテに、KYOKKO156マンモファントム（化成オプトニクス（株）社製）を密着させて撮影し、腫瘍像、微小石灰化像、纖維像について目視評価し、総合的に診断能としてランクを付けた。

## 40 評価の基準

- A：何れも明瞭に見える
- B：何れも十分に見える
- C：何れか見にくい像がある
- D：全ての像が見にくく

## 【0176】

【表2】

試料No.	下層乳剤	上層乳剤	一般式(3)の化合物或いは比較化合物		センシメトリー		診断能	耐すり傷性	耐指紋跡性	備考
			例示番号	kg/m <sup>2</sup>	感度	階調				
1	E 1 - 1	E 2 - 1	-	-	100	3.24	C	C	B	比較
2	E 1 - 2	E 2 - 2	-	-	91	3.85	B	D	D	比較
3	E 1 - 3	E 2 - 3	-	-	99	3.96	A	D	C	比較
4	E 1 - 3	E 2 - 3	比較化合物	10	98	3.94	A	C	C	比較
5	E 1 - 3	E 2 - 3	2	10	99	3.95	A	A	A	本発明
6	E 1 - 3	E 2 - 3	3	10	99	3.95	A	A	A	本発明
7	E 1 - 3	E 2 - 3	15	10	99	3.95	A	A	A	本発明
8	E 1 - 3	E 2 - 3	30	10	99	3.95	A	A	A	本発明
9	E 1 - 3	E 2 - 3	36	10	99	3.96	A	A	A	本発明
10	E 1 - 3	E 2 - 3	37	10	99	3.96	A	A	A	本発明
11	E 1 - 4	E 2 - 4	36	10	98	3.96	A	A	A	本発明
12	E 1 - 5	E 2 - 5	36	10	100	3.97	A	A	A	本発明
13	E 1 - 6	E 2 - 6	36	10	101	3.95	A	A	A	本発明
14	E 1 - 7	E 2 - 7	36	10	97	3.95	A	A	A	本発明
15	E 1 - 8	E 2 - 8	36	10	96	3.95	A	A	A	本発明
16	E 1 - 9	E 2 - 9	36	10	97	3.95	A	A	A	本発明
17	E 1 - 10	E 2 - 10	36	10	99	3.96	A	A	A	本発明
18	E 1 - 11	E 2 - 11	36	10	100	3.95	A	A	A	本発明
19	E 1 - 12	E 2 - 12	36	10	98	3.94	A	A	A	本発明
20	E 1 - 13	E 2 - 13	36	10	99	3.94	A	A	A	本発明

【0177】以上の結果より、本発明のハロゲン化銀写真感光材料はコントラストが高く、X線乳房撮影用として診断能に優れ、耐すり傷性と耐指紋跡性が良好であることがわかる。

#### 【0178】

【発明の効果】本発明により、コントラストが高く、診断能に優れ、耐すり傷性と耐指紋跡性の良好なX線乳房撮影用のハロゲン化銀写真感光材料、その処理方法およびそれらを用いたX線画像形成方法を提供することができた。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に使用したハロゲン化銀乳剤の製造装置の概略図である。

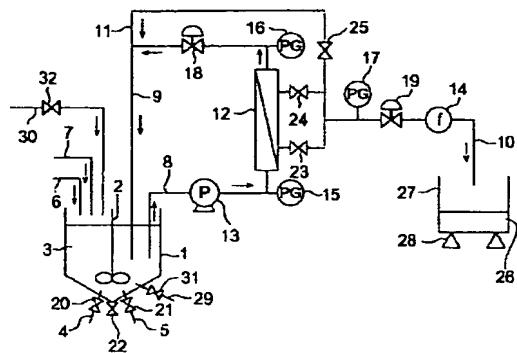
#### 【符号の説明】

- 1 反応容器
- 2 搅拌機構
- 3 分散媒体
- 4 銀添加ライン
- 5 ハライド添加ライン
- 6 分散媒体添加ライン

- 7 添加ライン
- 8 液取り出しライン
- 9 液戻しライン
- 10 透過液排出ライン
- 11 透過液戻りライン
- 12 限外濾過ユニット
- 13 循環ポンプ
- 14 流量計
- 15, 16, 17 圧力計
- 18 圧力調整用バルブ
- 19 流量調節用バルブ
- 20 銀添加バルブ
- 21 ハライド添加バルブ
- 22 液抜き取りバルブ
- 23, 24, 25 バルブ
- 26 限外濾過透過液
- 27 透過液受け容器
- 28 秤
- 29, 30 ハロゲン化銀微粒子乳剤添加ライン
- 31, 32 微粒子添加用バルブ

40

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.C1. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
G 0 3 C	1/09	G 0 3 C	1/09
1/16		1/16	
1/18		1/18	
1/76	5 0 1	1/76	5 0 1
5/26	5 2 0	5/26	5 2 0
5/30		5/30	
5/305		5/305	